

Neue Reaktionen in der Reihe der Selenenylverbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

GERD HÖLZLE

aus Liestal

Basel

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1958

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professor Dr. *R. Wizinger* und PD. Dr. *O. Schindler*.

Basel, den 25. Juni 1957.

Prof. Dr. *W. Becker*,
Dekan.

Herrn *Gerd Hölzle* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 25. Juni 1957 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. Juni 1957 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

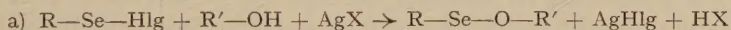
«*Neue Reaktionen in der Reihe der Selenenylverbindungen*»

kann eingesehen oder entliehen werden:

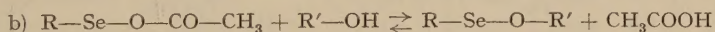
1. im Farben-Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Neue Methode zur Darstellung von Selenensäureestern

In der ersten Mitteilung dieser Reihe³⁾ konnte gezeigt werden, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Selenenylhalogenide bei Gegenwart von Silber-salzen nach a) Selenensäureester entstehen. Eine weitere Möglichkeit zur Dar-



stellung von Estern der Selenensäuren fanden wir³⁾ in der Umsetzung von Selenenylacetaten mit Alkoholen nach b). Diese Reaktion ist umkehrbar. Be-



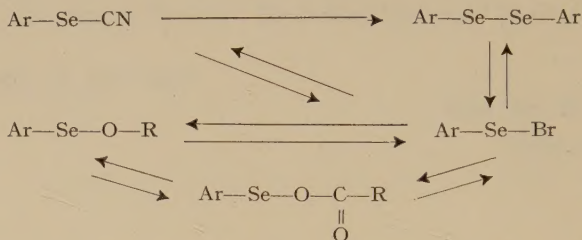
sonders die Selenensäureester der Anthrachinonreihe verwandeln sich in Eis-essig sehr leicht in Selenenylacetate. Die Reaktion a) muss nicht unbedingt über ein gemischtes Säureanhydrid (z. B. Selenenylacetat) erfolgen. Es konnte nachgewiesen werden⁴⁾, dass diese Reaktion auch bei Gegenwart von feuchtem Silberoxyd zu Selenensäureestern führt. Andererseits gelang bei Übertragung der Reaktion a) auf Anthrachinon-1,4-diselenenylbromid⁵⁾ die Isolierung des mit Methanol nur träge reagierenden Anthrachinon-1,4-diselenenylacetats. Hier wird also die Bildung der Zwischenverbindung eindeutig nachgewiesen.

³⁾ W. Jenny, *Helv.* **35**, 845 (1952). Vgl. auch W. S. Cook & R. A. Donia, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2275 (1951).

⁴⁾ W. Jenny, *Helv.* **35**, 1591 (1952).

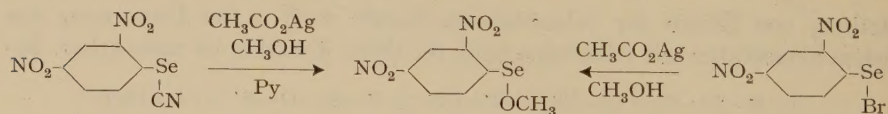
⁵⁾ Vgl. 5. Mitteilung, W. Jenny, *Helv.* **41**, 317 (1958).

Die Darstellung von Selenensäureestern nach den oben beschriebenen zwei Methoden ist oft recht mühsam. Ausgangsprodukt sind in den meisten Fällen die leicht in reiner Form erhältlichen Selencyanide.



Diese müssen aber oft zur Gewinnung von Selenenylhalogeniden vorerst in das Diselenid übergeführt werden. Die Diselenidbildung und besonders die Darstellung der Selenenylhalogenide können mit Nebenreaktionen (Bildung von Seleniden und Seleninsäuren, Kernhalogenierungen etc.) und grösseren Substanzverlusten verbunden sein.

Der einfachste und bequemste Weg zur Gewinnung von Selenensäureestern wäre eine direkte «Veresterung» der Selencyanide. Die Einwirkung von siedendem Methylalkohol auf 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid bei Gegenwart von Silberacetat ergab tatsächlich in geringer Menge 2,4-Dinitrobenzol-selenensäure-methylester. Die Reaktion verläuft aber ausserordentlich langsam. Wir fanden dann, dass ein Zusatz von Pyridin sehr stark reaktionsbeschleunigend wirkt. Bei Gegenwart von Pyridin gehen in der Siedehitze das suspendierte Silberacetat und Selencyanid nach kurzer Zeit in Lösung. Die Reaktion ist nach 15 Min. schon beendet. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert beim Erkalten 2,4-Dinitrobenzol-selenensäure-methylester in gelben Nadelchen (Smp. 136–137°). Die Verbindung ist identisch mit dem von *W. S. Cook & R. A. Donia*⁶⁾ aus 2,4-Dinitrobenzol-selenenylbromid hergestellten Selenensäure-methylester.



N. Kharasch und Mitarbeiter⁷⁾ haben bei der Darstellung von Sulfensäureestern aus Sulfenylchlorid und Alkohol eine ähnliche Beeinflussung der Reaktion durch Pyridin festgestellt. Die Autoren nehmen als ersten Schritt der Reaktion die Bildung eines reaktionsfähigen Pyridiniumsalzes (Ar—S—Py)Cl an, welches bei der Einwirkung von Alkohol in Sulfensäureester und Pyridinhydrochlorid zerfallen soll.

Es stellt sich nun die Frage, wie weit ein Pyridinzusatz bei der neuen Darstellungsmethode für Selenensäureester erforderlich ist. Werden 2,4-Dinitrophenylselencyanid und Silberacetat in Methylalkohol unter Zusatz von Benzol (zur Löslichkeitserhöhung) 1½ Std. unter Rückfluss gekocht, kann mit 80-proz.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 2275 (1951).

⁷⁾ *N. Kharasch, D. P. Mc Quarrie & C. M. Buess*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2658 (1953)

Ausbeute 2,4-Dinitrobenzol-selenensäure-methylester isoliert werden. Die Reaktion verläuft also bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels auch ohne Zusatz von Pyridin in einer für präparative Zwecke annehmbaren Zeit. Der Pyridinzusatz bewirkt aber eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit. Der reaktionsbeschleunigende Einfluss des Pyridins dürfte sicher z. T. auf die Löslichkeitserhöhung des Silberacetats (Vergrößerung der Silberionenkonzentration) zurückzuführen sein. Ob Pyridin auch den Reaktionsmechanismus (z. B. über eine Komplexbildung) beeinflusst, bedarf noch einer eingehenden Untersuchung. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Pyridin neben seiner Wirksamkeit als Protonenacceptor, durch Anlagerung ionoide Zwischenstufen stabilisiert. In Tab. 1 sind die Resultate einiger weiterer Versuche zusammengestellt. Die neue Methode scheint also recht allgemein anwendbar zu sein. Es können auch 2-Nitrophenyl-, Anthrachinonyl-(1)- und 4-Hydroxy-anthrachinonyl-(1)-selenocyanid ohne Schwierigkeiten direkt in die entsprechenden Selenensäureester verwandelt werden. Bei Abwesenheit eines Elektronenacceptors in ortho-Stellung, wie z. B. im 4-Nitro- und 3-Nitrophenyl-selenocyanid⁸⁾, entstehen Diselenide. Die Abklärung der Frage, wie weit Silberacetat durch andere Metallverbindungen ersetzt werden kann, zeigte, dass auch bei Gegenwart von Silbercarbonat, Silberhydroxyd und Kupferacetat Selenensäureester erhalten werden, während Natriumcarbonat und Natriumacetat nur zu Diseleniden führen.

Tabelle 1.

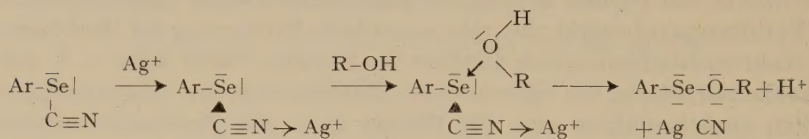
Selencyanid	Metallsalz	Alkohol	Andere Zusätze	Reaktionsprodukt	Smp.
2-Nitrophenyl-	AgOCOCH ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Ester	52°
4-Nitrophenyl-	AgOCOCH ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Diselenid	177°
Anthrachinonyl-(1)-	AgOCOCH ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Ester	177–178°
4-Hydroxy-anthrachinonyl-(1)- ⁹⁾	AgOCOCH ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Ester	148–150°
2,4-Dinitrophenyl-	AgOCOCH ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Ester	136–137°
2,4-Dinitrophenyl-	Ag ₂ CO ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Ester	136–137°
2,4-Dinitrophenyl-	AgOCOCH ₃	CH ₃ OH	Benzol	Ester	136–137°
2,4-Dinitrophenyl-	AgOH	CH ₃ OH	–	Ester	136–137°
2,4-Dinitrophenyl-	Cu(OCOCH ₃) ₂	CH ₃ OH	Pyridin	Ester	136–137°
2,4-Dinitrophenyl-	Na ₂ CO ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Diselenid	265°, Zers.
2,4-Dinitrophenyl-	NaOCOCH ₃	CH ₃ OH	Pyridin	Diselenid	265°, Zers.

Das Metall-Ion wird vermutlich primär die Selencyanidgruppierung polarisieren. In einer zweiten Stufe kann sich unter Abspaltung von Metallselencyanid die alkoholische Komponente einlagern. Es scheint ein ähnlicher Mechanismus,

⁸⁾ Die Methylester der 3- und der 4-Nitrobenzol-selenensäure scheinen sehr unbeständig zu sein, Vgl. auch: *Behaghel & Müller* über p-Nitrophenyl-selenenylacetat in Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 1544 (1935).

⁹⁾ Die Darstellung dieses neuen Selencyanids wird im exp. Teil beschrieben.

wie wir ihn früher¹⁰⁾ für die Einwirkung von Alkoholen auf Selenenylhalogenide beschrieben haben, vorzuliegen.



Es stellt sich weiter die Frage, ob die hier beschriebene Reaktion auch auf die Sulfensäurereihe übertragen werden kann. Wie in vielen anderen Fällen, so reagieren auch hier die Schwefelverbindungen ganz anders als ihre isologen Selenverbindungen. Als Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf 2,4-Dinitrophenylrhodanid, bei Gegenwart von Silberacetat und Pyridin, wird ein schwer lösliches orangefarbenes Pulver erhalten. Die Verbindung kristallisiert aus Pyridin/Methanol in feinen gelben Nadeln, welche sich schon während des Filtrierens in eine andere, orangefarbene Form umwandeln. Aus Pyridin/Chlorbenzol erhält man nach längerem Stehen bei -20° grosse, dunkelrote Nadeln, die sich bei ca. 300° unter Knall zersetzen. Die Analyse zeigt, dass es sich um das Silbersalz des 2,4-Dinitrothiophenols handelt. Aus der Tabelle 2, in welcher die Resultate weiterer Versuche zusammengestellt sind, ist zu entnehmen, dass sich auch 1-Rhodananthrachinon unter diesen Bedingungen in das Silbersalz der Mercaptoverbindung verwandelt. Wird bei der Reaktion an Stelle von Silberacetat Natriumacetat oder Natriumcarbonat angewandt, so entstehen Monosulfide. Die neue Methode zur Darstellung von Selenensäureestern kann also nicht auf die Reihe der Sulfensäureester übertragen werden.

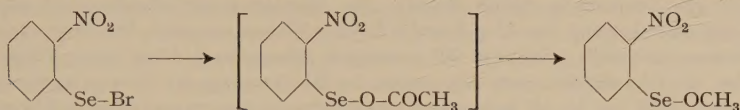
Tabelle 2.

Rhodanid	Metallsalz	Alkohol	Andere Zusätze	Reaktionsprodukt	Smp.
2,4-Dinitrophenyl-	AgOCOCH_3	CH_3OH	Pyridin	R-S-Ag	300° , Zers.
2,4-Dinitrophenyl-	NaOCOCH_3	CH_3OH	Pyridin	Monosulfid	$201-202^\circ$
2,4-Dinitrophenyl-	NaOCOCH_3	CH_3OH	—	Monosulfid	$201-202^\circ$
2,4-Dinitrophenyl-	Na_2CO_3	CH_3OH	Pyridin	Monosulfid	$201-202^\circ$
2,4-Dinitrophenyl-	Na_2CO_3	CH_3OH	—	Monosulfid	$201-202^\circ$
Anthrachinonyl-(1)-	AgOCOCH_3	CH_3OH	Pyridin	R-S-Ag	385°

Die präparativen Vorteile der neuen Veresterungsmethode sind offensichtlich. Gegenüber den bekannten Methoden können zwei Stufen übersprungen werden. Die Vorteile werden in jenen Fällen ganz bedeutend sein, bei welchen das Selenenylhalogenid schwer oder gar nicht zugänglich ist. Ohne Zweifel wird dadurch ein weiteres Eindringen in das Gebiet der farbtheoretisch ausserordentlich interessanten Selenensäurereihe wesentlich erleichtert.

¹⁰⁾ W. Jenny, Helv. 35, 1592 (1952).

Im Verlaufe dieser Untersuchung sind wir auf einen weiteren Irrtum in der Arbeit von *Behaghel & Müller*¹¹⁾ gestossen. Diese Autoren beschrieben die Darstellung von 2-Nitrobenzol-selenenylacetat durch Einwirkung von Methanol auf 2-Nitrobenzol-selenenylbromid bei Gegenwart von Silberacetat. Nach kurzem Aufkochen und Filtrieren kristallisierten goldgelbe, bei 52° schmelzende Nadeln aus, für welche in der zitierten Arbeit auf das Selenenylacetat gut stimmende Analysenwerte angegeben werden. Nach unseren Erfahrungen bleibt aber die Reaktion bei solchen Umsetzungen nur in äusserst seltenen Fällen bei der Selenenylacetat-Stufe stehen, sondern führt zu den Selenensäureestern.



Wir haben die *Behaghel*'sche Vorschrift wiederholt nachgearbeitet und erhielten auch bei jedem Versuch die bei 52° schmelzenden goldgelben Nadeln. Die Analyse dieser Verbindung zeigt aber eindeutig, dass es sich nicht um das Selenenylacetat, sondern um den 2-Nitrophenyl-selenensäure-methylester handelt!

Experimenteller Teil¹²⁾.

2-Nitrobenzol-selenensäure-methylester. Eine Nacharbeitung der *Behaghel*'schen Vorschrift¹¹⁾ für 2-Nitrobenzol-selenenylacetat ergab das von *Behagel* beschriebene kristalline Produkt vom Smp. 52°. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich aber nicht um das Selenenylacetat, sondern um den Selenensäure-methylester. Aus 2,8 g Selenenylbromid wurden 1,19 g analysenreine Verbindung erhalten. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 30–35° im Hochvakuum getrocknet.

Acetat:	C ₈ H ₇ O ₄ NSe (260)	Ber. C 36,94	H 2,71	N 5,38%
Methylester:	C ₇ H ₇ O ₃ NSe (232)	Ber. „ 36,22	„ 3,04	„ 6,04%
		Gef. „ 36,23	„ 3,09	„ 6,09%

2-Nitrobenzol-selenensäure-methylester aus 2-Nitrophenyl-selencyanid. 1,15 g 2-Nitrophenyl-selencyanid, 0,85 g Silberacetat, 30 ml Methylalkohol und 10 Tropfen Pyridin wurden 1 Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss verkocht. Aus dem warm filtrierten und auf –20° abgekühlten Reaktionsgemisch und aus der eingengten Mutterlauge konnten 0,65 g Rohprodukt des 2-Nitrobenzol-selenensäure-methylesters isoliert werden. Das Rohprodukt war mit Ausgangsprodukt verunreinigt. Der Ester wurde zur Reinigung aus Methylalkohol umkristallisiert. Smp. 52°.

Versuche, nach der gleichen Methode den p-Nitrobenzol-selenensäure-methylester darzustellen, misslangen. Es scheint, dass sich nur Di-(4-nitrophenyl)-diselenid bildet.

Anthrachinon-1-selenensäure-methylester aus Anthrachinonyl-(1)-selencyanid. 1,04 g Anthrachinonyl-(1)-selencyanid wurden in 150 ml Methanol und 5 ml Pyridin warm gelöst, dann mit 0,6 g Silberacetat versetzt, worauf sich die Lösung langsam dunkler (rot) färbte. Es wurde 1 Std. unter Rückfluss weitergekocht, heiss filtriert und das rote Filtrat 12 Std. bei –20° gekühlt, wobei sich ein Niederschlag von roten, derben Kristallen abschied, der abgesaugt und aus Methanol/Benzol umkristallisiert wurde. Rote, feine Nadelbüschel. Ausbeute: 0,5 g. Smp. 177–178°. Zur Analyse wurde 2 Std. im Hochvakuum bei 65–70° getrocknet.

C ₁₅ H ₁₀ O ₃ Se (317)	Ber. C 56,80	H 3,18%	Gef. C 56,98	H 3,10%
---	--------------	---------	--------------	---------

¹¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 1540 (1935).

¹²⁾ Die Smp. wurden, wenn nichts anderes angegeben, auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert.

Nach der gleichen Methode konnte auch der *1-Hydroxy-anthrachinon-4-selenensäure-methylester* dargestellt werden. Aus der blauroten Methylalkohol-Pyridin-Lösung kristallisierten feine, rote Nadelchen. Smp. 148–150° (nicht korr.). Zur Analyse wurde 3 Std. im Hochvakuum bei 60–65° getrocknet.

$C_{15}H_{10}O_4Se$ (333,19) Ber. C 54,07 H 3,02% Gef. C 53,97 H 3,04%

1-Hydroxy-anthrachinonyl-(4)-selencyanid. Eine Lösung von 10 g 1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon in 40 ml konz. Schwefelsäure wird bei Zimmertemperatur mit einer Nitrosylschwefelsäurelösung aus 3 g Natriumnitrit und 40 ml konz. Schwefelsäure diazotiert. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur giesst man auf 200 g Eis, verrührt gut, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser. Der Niederschlag wird mit 300 g Wasser angerührt, die Suspension durch Zusatz von Natriumacetat abgestumpft und unter Rühren mit einer Lösung von 15 g KSeCN in 70 g Wasser versetzt. Die Temperatur wird unter Rühren innerhalb 1 Std. auf 90° gesteigert (Wasserbad). Über freier Flamme wird $\frac{1}{2}$ Std. bei 90–95° verrührt, dann abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und im Vakuum 2 Std. bei 45–50° getrocknet. Ausbeute: 6,95 g orangefarbenes Pulver. Nach dreimaliger Kristallisation aus o-Dichlorbenzol ist die Verbindung analysenrein: Braun-orangefarbene Nadeln, welche bei 238° schmelzen. Zur Analyse wird 2 Std. bei 80–82° im Hochvakuum (0,01 Torr) getrocknet. In kaltem alkoholischen Alkali mit violetter, beim Erwärmen mit blauer Farbe löslich. Bei kurzem Kochen wird die blaue Lösung wieder violett (Oxydation des durch Verseifung entstandenen Selenophenols!).

$C_{15}H_7O_3NSe$ Ber. C 54,89 H 2,15 N 4,27 Se 24,06%
(328,17) Gef. „ 54,66 „ 2,37 „ 4,17 „ 24,06%

2,4-Dinitrobenzol-selenensäure-methylester aus 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid. a) 2,2 g 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid und 1,8 g Silberacetat wurden in 100 ml Methanol einige Min. unter Rückfluss gehalten und dann mit 10 ml Pyridin versetzt. Die Lösungsfarbe wechselte schnell von gelb nach orange. Das Reaktionsgemisch wurde $\frac{1}{4}$ Std. in Rückfluss gehalten, anschliessend heiss filtriert und 1 Tag bei –20° gekühlt. Die ausgefallenen goldgelben Nadelchen wurden abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Zur Reinigung wurde noch dreimal aus Methanol umkristallisiert. Misch-Smp. mit Originalpräparat aus dem Selenenylbromid zeigte keine Depression. Ausbeute: 1,8 g (roh). Smp. 136–137°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 50–60° im Hochvakuum getrocknet.

$C_7H_6O_5N_2Se$ Ber. C 30,34 H 2,18 N 10,11%
(277) Gef. „ 30,37 „ 2,29 „ 10,18%

Statt Silberacetat kann auch Silbercarbonat verwendet werden, was zu gleichen Ergebnissen führt.

b) 2,72 g 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid und 1,67 g Silberacetat wurden in der Porzellanschale fein verrieben, dann in einer Mischung von 150 ml Methylalkohol und 25 ml Benzol $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde warm filtriert und das Filtrat auf –20° abgekühlt. Es schieden sich 0,7 g Methylester ab, welcher durch Kristallisation aus Methylalkohol gereinigt wurde. Smp. 136–137°. Durch Einengen der Mutterlauge auf 50 ml und Abkühlung auf –20° konnten noch weitere 1,1 g Rohprodukt erhalten werden.

c) 2,72 g 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid wurden in 150 ml Methylalkohol warm gelöst, mit der berechneten Menge feuchtem Silberoxyd (aus 1,9 g Silbernitrat frisch dargestellt) versetzt und 10 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gehalten. Aus dem heiss filtrierten und auf –20° abgekühlten Reaktionsgemisch kristallisierten 1,55 g nicht ganz reiner Methylester, welcher durch Umkristallisieren aus Methylalkohol rein erhalten werden konnte. Smp. 136–137°, Misch-Smp. mit dem Präparat, das aus dem entsprechenden Selenenylbromid erhalten wurde, ohne Depression.

d) 2,72 g 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid und 2 g Kupferacetat wurden fein pulverisiert und mit einer Mischung von 150 ml Methylalkohol und 5 ml Pyridin $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde heiss filtriert und bei –20° gehalten. Nach einiger Zeit konnten 1,35 g

unreiner Methylester isoliert werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol wurde der 2,4-Dinitrobenzol-selenensäure-methylester rein erhalten. Goldgelbe Nadelchen. Smp. 136–137°. Die Verunreinigung konnte als Ausgangsprodukt identifiziert werden (Misch-Smp.). Zur Analyse wurde 2 Std. im Hochvakuum bei 65° getrocknet.

$C_{12}H_6O_8N_4Se$	Ber. C 29,29	H 1,22	N 11,39%
(492,12)	Gef. „ 29,30	„ 1,37	„ 11,52%

Verwendet man unter gleichen Bedingungen statt Silberacetat (Silbercarbonat, Silberoxyd, Kupferacetat) wasserfreies Natriumacetat oder Natriumcarbonat, so erhält man nur Di-(2,4-dinitrophenyl)-diselenid. Smp. 262° (Kupferblock).

Silbersalz des 2,4-Dinitrothiophenols aus 2,4-Dinitrophenylrhodanid. 1,14 g 2,4-Dinitrophenylrhodanid wurden in 25 ml Benzol und 75 ml Methylalkohol warm gelöst und mit 5 ml Pyridin und 0,85 g Silberacetat versetzt. Nach kurzer Zeit begann ein orangefarbener Niederschlag auszufallen. Das Reaktionsgemisch wurde $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gehalten und anschliessend heiss filtriert. Der Filtrerrückstand (1,15 g) wurde in Pyridin warm gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat warm mit Methylalkohol bis zur Trübung versetzt und zur Kristallisation stehen gelassen. Es kristallisierte ein orangefarbenes Pulver aus, welches sich bei 300° unter Knall zersetzt. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Pyridin-Methylalkohol umkristallisiert. Die Substanz scheint auch in einer andersfarbigen Modifikation kristallisieren zu können: Bei raschem Versetzen der Pyridinlösung mit Methylalkohol bilden sich feine, gelbe Nadelchen, welche sich während des Abfiltrierens in die orangefarbene Form umwandeln. Aus Pyridin-Chlorbenzol kristallisierte die Substanz nach längerem Stehen bei –20° in dunkelroten Nadeln. Die Verbindung ist unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chlorbenzol und Chloroform, wenig löslich in Nitrobenzol und Aceton, gut löslich in Pyridin mit dunkelroter Farbe.

Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches kristallisierten noch 0,19 g der Substanz in orangefarbenen Plättchen, welche das gleiche Analysenresultat ergaben.

$C_6H_3O_4N_2SAg$	Ber. C 23,45	H 0,98	N 9,12	S 10,42	Ag 35,17%
(307,04)	Gef. „ 23,46	„ 1,03	„ 8,85	„ 10,38	„ 35,18%

Zur Analyse wurde 2 Std. bei 55–60° im Hochvakuum getrocknet.

Unter gleichen Bedingungen wurde auch das Silbersalz des 1-Mercapto-anthrachinons dargestellt. Es wurde ein rotes, auch in Pyridin unlösliches Pulver isoliert, welches sich nicht umkristallisieren liess. Zur Analyse wurde das Silbersalz zuerst mit Pyridin, dann mit Methylalkohol gewaschen und im Hochvakuum bei 60–65° 2 Std. getrocknet. Smp. ca. 385° (Cu-Block).

$C_{14}H_7O_2SAg$ (347,14)	Ber. S 9,24%	Gef. S 9,23%
----------------------------	--------------	--------------

Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylrhodanid mit Methanol, Pyridin und Natriumacetat. 1,35 g Rhodanid wurden in 130 ml Methanol und 15 ml Pyridin warm gelöst und mit 0,82 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Sofortiger Farbumschlag nach orange. Es begann ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Lösung wurde 20 Min. unter Rückfluss gehalten und heiss filtriert. Aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen schöne gelbe Nadelchen aus, die nach dem Kühlen auf 0° abfiltriert wurden. Ausbeute: 0,7 g. Aus Methanol/Benzol, Smp. 201–202°.

Das gleiche Produkt wird erhalten: a) wenn Pyridin weggelassen wird, b) mit Äthanol statt Methanol, c) mit wasserfreier Soda statt Natriumacetat.

$C_{12}H_6O_8N_4S$	Ber. C 39,35	H 1,65	N 15,30	S 8,75%
(366)	Gef. „ 39,44	„ 1,78	„ 15,18	„ 8,65%

Die Verbindung erwies sich als Di-(2,4-dinitrophenyl)-sulfid (Misch-Smp.).

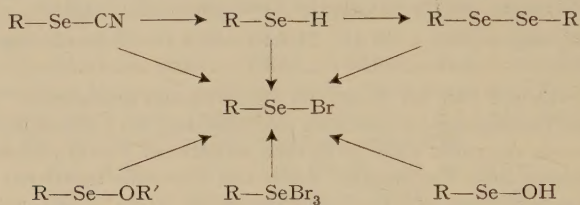
Die Analysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft Basel, unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gubser ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Wizinger (Basel) möchten wir für anregende Diskussionen und der CIBA Aktiengesellschaft in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

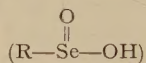
Die lichtkatalysierte Bromierung der Selencyanide

Die Selenenylhalogenide ($R-Se-Hlg$)³⁾ gehören in der Chemie der organischen Selenverbindungen zu den wichtigsten Zwischenprodukten. Es ist bekanntlich möglich, diese Verbindungen direkt in Selenensäuren ($R-Se-OH$), Selenensäureester ($R-Se-O-R'$), Selenenylamide ($R-Se-NR'R''$), Selenenylacetate ($R-Se-O-COCH_3$) und unsymmetrische Diselenide ($R-Se-Se-R'$) überzuführen.

Selenenylbromide werden vor allem durch Einwirkung von Brom auf Selenole, Diselenide oder Selencyanide dargestellt⁴⁾. Die Bildung von Selenenylbromiden aus Selenensäuren oder Selenensäureestern und Bromwasserstoff hat



für die präparative Darstellung keine Bedeutung. Ein gewisses Interesse besitzt der Weg über die aus den Seleninsäuren



leicht herstellbaren Selentribromide. Am bequemsten ist ohne Zweifel die direkte Darstellung der Selenenylbromide aus den Selencyaniden mit Brom.

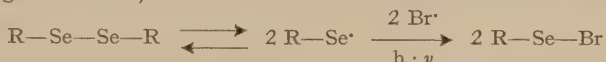


³⁾ Neben den Selenenylhalogeniden sind noch zwei weitere Verbindungsreihen bekannt, welche Halogen direkt an Selen gebunden enthalten: die Selentrihalogenide $R-Se(Hlg)_3$ und die Seleniddihalogenide

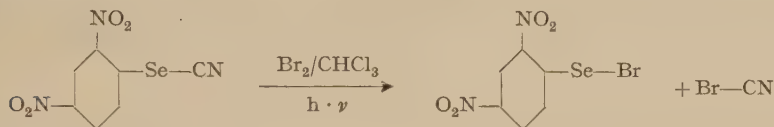


⁴⁾ Vgl. T. W. Campbell, H. G. Walker & G. M. Coppinger: «Some aspects of the organic chemistry of selenium» in Chemical Reviews **50** (2), 295–297 (1952).

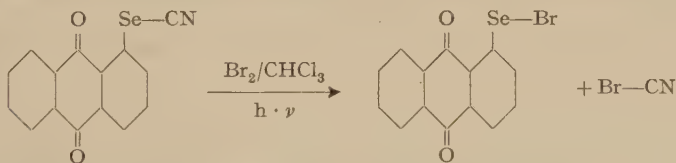
Wie schon *Behaghel & Müller*⁵⁾ nachgewiesen haben, gelingt diese direkte Bromierung aber bei vielen Selencyaniden, wie z. B. Anthrachinonyl-(1)- und 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid, nicht. Die Selenenylbromide müssen hier über die Diselenide hergestellt werden. Bei einer wiederholten Darstellung von 2,4-Dinitrobenzol-selenenylbromid aus dem Diselenid konnten wir feststellen, dass diese Reaktion durch Licht katalytisch beschleunigt wird. Es erscheint also wahrscheinlich, dass der Bromierung der Diselenide eine Radikalreaktion zugrunde liegt. Dass Diselenide in Lösung in freie Radikale zerfallen können, ist schon lange bekannt⁶⁾.



Angeregt durch diese Beobachtung haben wir dann die Frage untersucht, ob mit Brom nicht oder nur ausserordentlich träge reagierende Selencyanide bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in Selenenylbromid und Bromcyan aufgespalten werden können. 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid, welches im diffusen Tageslicht mit Brom überhaupt nicht reagiert, konnte bei gleichzeitiger Einwirkung von kurzwelligem Licht (Hg-Dampflampe) mit 75-proz. Ausbeute in 2,4-Dinitrobenzol-selenenylbromid übergeführt werden. Das entstehende Selenenylbromid ist identisch (Misch-Smp.) mit demjenigen, welches durch



Bromierung des Di-(2,4-dinitrophenyl)-diselenids erhalten wird. Die Bromierung wird vorzugsweise in halogenierten Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur ausgeführt und ist nach einigen Stunden beendet. Ganz analog konnte das bis jetzt aus Anthrachinonyl-(1)-selencyanid nicht darstellbare Anthrachinon-1-selenenylbromid erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt mit



aus Di-anthrachinonyl-(1,1')-diselenid dargestelltem Anthrachinon-1-selenenylbromid (Smp. 220°) zeigte keine Depression.

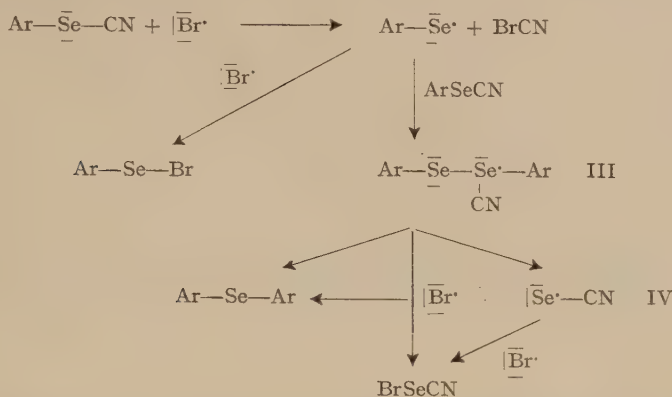
Die isologen Sulfenylhalogenide⁷⁾ werden durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Disulfide, Mercaptane oder Aryl-benzyl-sulfide hergestellt. Eine di-

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 1542 (1935).

⁶⁾ A. Schoenberg, E. Rupp & W. Gumlich, Ber. deutsch. chem. Ges. **66 B**, 1932 (1933); A. Schoenberg, S. Nickel & D. Cernik, *ibid.* **65**, 292 (1932); vgl. auch T. W. Campbell, Chemical Reviews **50**, (2), 339–340 (1952).

⁷⁾ Vgl. N. Kharasch, S. J. Potempa & H. L. Wehrmeister, «The sulfenic acids and their derivatives» in Chemical Reviews **39**, 278–299 (1946).

Arbeit begonnen, um den Mechanismus dieser Bromierungsreaktion genau abzuklären.



In der Reihe der Disulfide wurde eine Beeinflussung der Bromierungsreaktion durch Katalysatoren, welche als typische *Lewis*-Säuren angesprochen werden müssen, beschrieben¹¹⁾. Hier scheint die Reaktion also über ioniode Zwischenstufen abzulaufen. Der ganze Fragenkomplex bedarf noch eingehender Untersuchungen.

Experimenteller Teil¹²⁾.

Anthrachinon-1-selenenylbromid aus Anthrachinonyl-(1)-selencyanid. 1 g Anthrachinonyl-(1)-selencyanid und 1 ml Brom wurden in 25 ml Chloroform suspendiert und 3 Std. unter Rückfluss mit einer UV.-Lampe belichtet. Die Lösung wurde heiss filtriert und das Lösungsmittel, überschüssiges Brom und Bromcyan im Vakuum abdestilliert. Aus Eisessig oder Dioxan rote Plättchen mit gelbem Glanz. Ausbeute: 0,5 g. Smp. 220°. Misch-Smp. mit aus Diselenid dargestelltem Selenenylbromid ohne Depression.

Anthrachinonyl-(1)-selencyanid wurde nach den Angaben in D.R.P. 256667 (1912) (Bayer, Frdl. 11, 1128) durch Einwirkung von KSeCN auf diazotiertes 1-Amino-anthrachinon hergestellt. Aus 160 g 1-Amino-anthrachinon wurden 154 g Rohprodukt als orangefelbes Pulver erhalten. Aus 850 ml Nitrobenzol 79 g reine Verbindung als kristallines gelbes Pulver.

Anthrachinon-1-selenenylbromid aus dem Diselenid. Nach Behaghel & Müller¹³⁾ durch Einwirkung von Brom auf Dianthrachinonyl-(1,1')-diselenid in Chloroformlösung hergestellt. Aus 40,0 g Diselenid und 12,5 g Brom in 400 ml Chloroform wurden 43,0 g Rohprodukt als kristallines, orangefarbenes Pulver erhalten. Aus 3900 ml Eisessig 37,87 g orangefarbene Kriställchen. Smp. 220°.

Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid wurde in Anlehnung an D. R. P. 264940 (1912) (Bayer, Frdl. 11, 1129) durch Einwirkung von alkohol. Alkali auf Anthrachinonyl-(1)-selenocyanid hergestellt. 60 g sehr fein pulverisiertes Anthrachinonyl-(1)-selenocyanid wurden mit einer Lösung aus 60 g KOH (100-proz.), 30 g Wasser und 550 g Äthanol (96-proz.) 1 Std. unter Rückfluss verkocht. Abgesaugt, mit heissem Wasser neutralgewaschen und bei 90–95° im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 54 g goldgelbes Pulver.

¹¹⁾ N. Kharasch, G. I. Gleason & Ch. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1796 (1950).

¹²⁾ Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert.

¹³) Ber. deutsch. chem. Ges. **67**, 107 (1934).

2,4-Dinitrobenzol-1-selenenylbromid aus *2,4-Dinitrophenyl-selencyanid*. 13,6 g *2,4-Dinitrophenyl-selencyanid* und 16 g Brom wurden in 100 ml trockenem Chloroform unter Rückfluss 3 Std. mit einer UV.-Lampe belichtet, wobei das Selencyanid langsam in Lösung ging. Von wenig braunem Rückstand warm abfiltriert und Chloroform, überschüssiges Brom und Bromcyan auf dem Wasserbad unter Vakuum abdestilliert. Den entstehenden roten Rückstand nahm man in Benzol auf, versetzte warm bis zur Trübung mit Petroläther und kühlte auf 0° ab, wobei derbe orangefarbene Kristalle ausfielen. Misch-Smp. mit aus dem Diselenid hergestelltem Selenenylbromid ohne Depression. Ausbeute: 12,2 g derbe orangefarbene Kristalle vom Smp. 120°.

2,4-Dinitrophenyl-selencyanid wurde nach der Methode von *Fromm & Martin*¹⁴⁾ hergestellt. 60,75 g *2,4-Dinitro-chlorbenzol* wurden in 300 ml Äthanol (96-proz.) warm gelöst, mit 45,0 g KSeCN versetzt und 3 Std. unter Rückfluss verkocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Rückstand mit Alkohol, heissem Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 50–60° getrocknet. Ausbeute: 72,05 g kristallines, bräunlichgelbes Pulver. Smp. 165°. Aus 350 ml Eisessig erhält man 58,1 g analysenreines *2,4-Dinitro-phenyl-selencyanid* in gelben Kristallen, welche bei 167° schmelzen (*Fr. & Ma.*: 163°).

Di-(2,4-dinitrophenyl)-diselenid. Zur Umwandlung von *2,4-Dinitrophenyl-selencyanid* in das Diselenid eignet sich die bei vielen ähnlichen Aufspaltungen verwendete alkoholische Kalilauge nicht. In alkoholischen Alkalien wird sehr leicht Selen abgespalten. Als bestes Medium zur Aufspaltung erwies sich verd. Sodalösung. 27,2 g *2,4-Dinitrophenyl-selencyanid* wurden sehr fein pulverisiert und in einer Lösung von 31,8 g Soda (wasserfrei) in 500 ml Wasser $1\frac{3}{4}$ Std. verkocht. Durch die braunrote Lösung wurde dann über Nacht Luft geblasen. Abgesaugt, mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum 2 Std. bei 70–80° getrocknet. Ausbeute: 20,15 g braunes Pulver (Smp. 258–260°, Zers.). Aus 150 ml Nitrobenzol 6,37 g reines Diselenid in Form gelber Kriställchen, welche bei 264–267° u. Zers. schmelzen (*Fr. & Ma.*: 264–265°).

2,4-Dinitrophenyl-selenenylbromid wurde in Anlehnung an die Angaben von *O. Behaghel*⁵⁾ hergestellt. 3,0 g *Di-(2,4-dinitrophenyl)-diselenid* wurden sehr fein pulverisiert, in 60 ml trockenem Chloroform suspendiert, mit 1,5 g Brom versetzt und 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Von sehr wenig dunklem Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat stark eingeeengt. Man erhielt 3,08 g braunrote Kriställchen vom Smp. 115° (*B.*: 118°). Bei einer weiteren Kristallisation aus Benzol veränderte sich der Smp. nicht.

Versuch zur Darstellung von 2,4-Dinitrobenzol-1-sulphenylbromid aus *2,4-Dinitrophenyl-rhodanid*. 2,25 g Rhodanid und 1 ml Brom wurden in 30 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluss 4 Std. mit einer UV.-Lampe belichtet. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden. Das eingesetzte Rhodanid konnte fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

Herrn Prof. Dr. R. Wizinger (Basel) möchten wir für anregende Diskussionen und der CIBA Aktiengesellschaft in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **401**, 181 (1913).

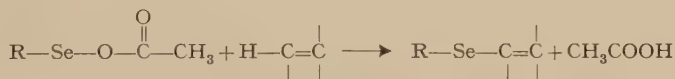
Additions- und Substitutionsreaktionen organischer Selenverbindungen mit unpolaren und polaren Äthylenen

Der eine von uns⁴⁾ hatte schon vor einigen Jahren nachgewiesen, dass Selenenylacetate mit Olefinen sehr leicht Additionsreaktionen eingehen.



Diese Reaktion kann zur Charakterisierung von Olefinen ausgewertet werden. Gegenüber der Methode von *Kharasch*⁵⁾ hat sie den Vorteil, dass viele Selenensäureester lagerbeständiger sind als 2,4-Dinitrophenyl-sulfonylchlorid.

Neben einer näheren Untersuchung der Addition an unpolare Äthylene haben wir nun auch polare Äthylene in den Kreis dieser Arbeit einbezogen. Dabei hat sich gezeigt, dass Selenenylacetate mit einseitig positivierten Äthylenen unter Bildung von Substitutionsprodukten reagieren.



a) Additionen.

In unserer ersten Mitteilung über die Addition von Selenenylacetaten an Olefine⁴⁾ haben wir die Addition von Anthrachinon- und 4-Methoxy-anthrachinon-1-selenenylacetat an Cyclohexen und Styrol beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Additionsreaktion fast immer glatt verläuft und ausserordentlich vielseitig anwendbar ist. In Tab. 1 haben wir eine Auswahl typischer Reaktionen zusammengestellt. Die Umsetzung verläuft auch mit Selenenylacetaten der Benzolreihe ohne Schwierigkeiten. 2-Nitrobenzolselenensäuremethylester ergibt bei der Einwirkung von Styrol in Eisessig glatt 1-(2'-Nitrophenylselenyl)-2-acetoxy-2-phenyl-äthan (II).

⁴⁾ W. Jenny, *Helv.* **36**, 1278-1282 (1953); F. P. 1 103 317 vom 30. 6. 1954 und S. P. 322 623 vom 15. 8. 1957 (CIBA).

⁵⁾ N. Kharasch & Ch. M. Buess, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2724 (1949).

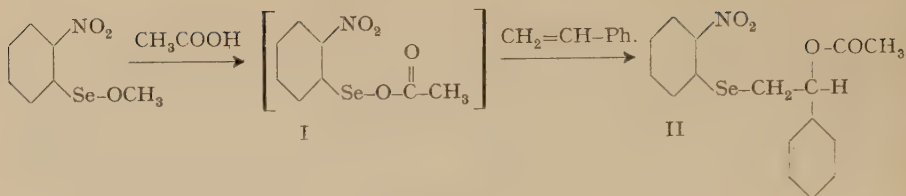
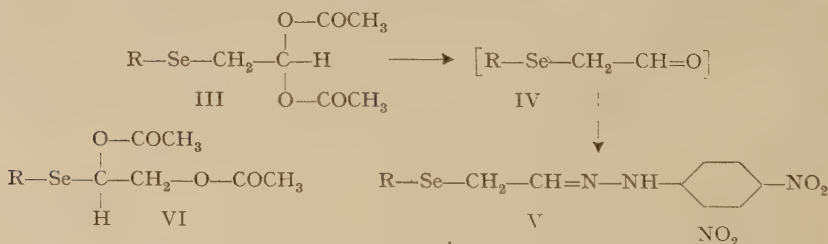


Tabelle 1.

Additionsreaktionen von Selenenylacetaten an Äthylen.

Selenenylacetat	Äthylen	Reaktionsprodukt	Smp.
Anthrachinon-1-	CH ₂ =CH ₂	A-Se-CH ₂ -CH ₂ -O-COCH ₃	153°
Anthrachinon-1-	CH ₂ =C(CH ₃) ₂	A-Se-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -O-COCH ₃	142°
Anthrachinon-1-	CH ₂ =CH-O-C(=O)-CH ₃	A-Se-CH ₂ -CH(O-COCH ₃)-C(=O)-CH ₃	200°
Anthrachinon-1-	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	A-Se-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-COCH ₃	106°
2-Nitrobenzol-1-	CH ₂ =CH-O-C(=O)-CH ₃	N.Ph.-Se-CH ₂ -CH(O-COCH ₃)-C(=O)-CH ₃	94°
2-Nitrobenzol-1-	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	N.Ph.-Se-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -O-COCH ₃	48/51°
4-Hydroxy-anthrachinon-1-		4-Hydroxy-A-Se-CH ₂ -CH(O-COCH ₃)-C(=O)-CH ₃	182-183°
4-Hydroxy-anthrachinon-1-	CH ₂ =CH-O-C(=O)-CH ₃	4-Hydroxy-A-Se-CH ₂ -CH(O-COCH ₃)-C(=O)-CH ₃	204°

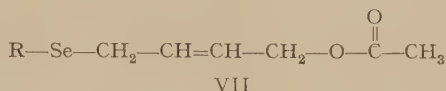
Diese Reaktion ist insofern interessant, als es sich hier um die Addition eines Selenenylacetats I handelt, dessen Isolierung in Substanz noch gar nicht gelungen ist⁶⁾. Dass die Acetatform I tatsächlich in einer Eisessiglösung vorhanden sein muss, zeigen die Additionsreaktionen mit Styrol und mit Vinylacetat. Die Addition von Selenenylacetaten an Vinylacetat führt zu Verbindungen der Konstitution III, welche also am gleichen C-Atom zwei Acetoxygruppen tragen.



⁶⁾ Vgl. 7. Mitteilung, G. Hölzle & W. Jenny, Helv. 41, 331 (1958).

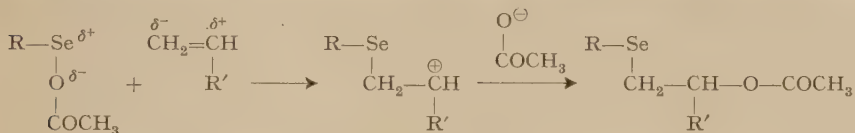
Durch saure Verseifung und Einwirkung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf die sich intermediär bildenden Selenylacetaldehyde IV können die Phenylhydrazone V dargestellt werden. 1,2-Diacetoxyäthane, welche sich bei der Addition formal auch bilden könnten, fallen also als mögliche Konstitution für diese Additionsprodukte weg. Trotz eingehenden Versuchen gelang es uns nicht, freie Selenylacetaldehyde IV zu isolieren.

Für die Reaktion mit Butadien-(1,3) erscheint uns eine Addition in 1,4-Stellung (unter Bildung von VII) am wahrscheinlichsten.



Auch die Resultate unserer Untersuchung der Infrarot-Spektren solcher Verbindungen sprechen für eine 1,4-Addition, da die für die Vinylgruppe typischen Banden bei 10,05-10,15 μ und 10,92-11,04 μ fehlen (Aufnahmen in Methylbromid).

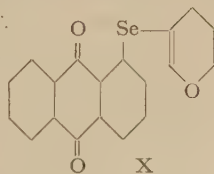
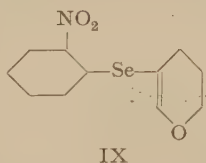
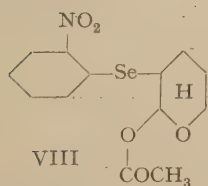
Der Addition von Selenenylacetaten an Äthylene liegt nach unseren bisherigen Untersuchungen ohne Zweifel folgender Reaktionsmechanismus zugrunde:



Die Additionsverbindungen von 2-Nitrobenzol-selenenylacetat an Cyclohexen und α -Methylstyrol konnten nicht in kristallinem Zustand erhalten werden. Wir erhielten in beiden Fällen nur ölige Produkte, welche auch nach anderthalbjährigem Stehenlassen bei -20° nicht kristallisierten.

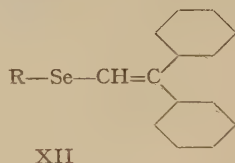
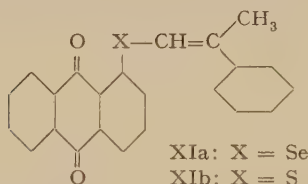
b) Substitutionen.

Durch Einwirkung von Selenenylacetaten auf *polarisierte* Äthylene konnten in allen untersuchten Fällen nicht Additions-, sondern Substitutionsprodukte isoliert werden. Ein solcher Reaktionsablauf war, besonders auf Grund der Arbeiten von R. Wizinger⁷⁾ über «einseitig positivierte» Systeme, vorauszusehen. Schon das relativ schwach polarisierte 2,3-Dihydro-pyran gab mit 2-Nitrobenzol-selenenylacetat nicht die Acetoxy-Verbindung VIII, sondern 2,3-Dihydro-5-(2'-nitrophenylselenyl)-pyran (IX). Diese Verbindung kristallisiert aus Äthanol in kleinen gelben Kriställchen, welche bei 89-90° schmelzen



⁷⁾ J. prakt. Chem. **154**, 1 (1939).

Für die Konstitution IX spricht ausser der Analyse auch das Infrarot-Spektrum, welches durch das vollständige Fehlen einer Esterbande (bei ca. $5,75 \mu$) charakterisiert ist. Bei $6,15 \mu$ kann in Methylenbromid eine scharfe Schwingungsbande festgestellt werden, welche wir der polarisierten $>C=C<$ -Bindung zuordnen müssen⁸⁾. Aus Anthrachinon-1-selenenylacetat und 2,3-Dihydro-pyran bildet sich 2,3-Dihydro-5-(anthrachinonyl-(1')-selenyl)-pyran (X), welches aus Äthanol in schönen orangefarbenen Nadeln kristallisiert (Smp. 173°). Auch α -Methylstyrol, ein weiteres schwach polarisiertes Äthylen, lieferte mit Anthrachinon-1-selenenylacetat glatt ein Substitutionsprodukt XIa. Dieses Selenyl-äthylen XIa existiert in zwei Formen. Aus Äthanol erhält man vorwiegend gelbe Nadelchen (Smp. 159 – 160°), welche sich beim Stehenlassen der Lösung in eine stabile rote Form (Smp. 169°) verwandeln. Eventuell handelt es sich hier um eine *cis-trans*-Umlagerung. Das Schwefel-Isologe XIb kann leicht durch kurzes Verkochen von Anthrachinon-1-sulfenylbromid und α -Methylstyrol in Eisessig oder Tetrachloräthan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig oder Äthanol in gelben Blättchen vom Smp. 153 – 154° .



Die Einwirkung von Selenenylacetaten auf 1,1-Diphenyläthylene führte zu Substitutionsprodukten der Konstitution XII. Wird Eisessig als Lösungsmittel durch Pyridin ersetzt, so kann man eine interessante Erweiterung der Substitutionsreaktion feststellen. Bei Gegenwart von Pyridin reagieren diese Äthylene nicht nur mit Selenensäureestern, sondern auch mit Selenenylbromiden, ja sogar mit Selencyaniden. Der reaktionsbeschleunigende Einfluss von Pyridin bei elektrophilen Substitutionen ist schon lange bekannt. Es sei nur an die Kupplung mit Diazoniumsalzen und an die Bromierung bei Gegenwart von Pyridin erinnert. Selencyanide, welche in Eisessig nicht reagieren, zeigten in Pyridin eine erstaunlich rasche Reaktion mit der Äthylenkomponente. Selenenylbromide reagieren momentan, Selencyanide nach kurzem Erwärmen. In Tab. 2 sind Darstellungsmethoden und Eigenschaften einiger von uns hergestellter 1,1-Diaryl-2-arylselenenyl-äthylene zusammengestellt.

Der Substitutionsreaktion wird wahrscheinlich ein ähnlicher Reaktionsablauf zugrunde liegen wie der Additionsreaktion, d. h. primärer Angriff der elektrophilen Komponente an der aktivierten CH_2 -Gruppe des Äthylens.

⁸⁾ Für unsubstituiertes 2,3-Dihydro-pyran (in CH_2Cl_2) liegt diese charakteristische, scharfe Bande bei $6,06 \mu$.

⁹⁾ Kristallisiert mit 1 Mol Pyridin, welches bei 140 – 150° abgespalten wird.

¹⁰⁾ Die isologe Schwefelverbindung, erhältlich aus dem Äthylen und Anthrachinon-1-sulfenylbromid in Pyridin, kristallisiert aus Pyridin/Wasser in braunroten Kriställchen vom Smp. 231 – 234° .

Tabelle 2.

1,1-Diaryl-2-arylselenyl-äthylene aus Selenenylderivaten und Äthylenen.

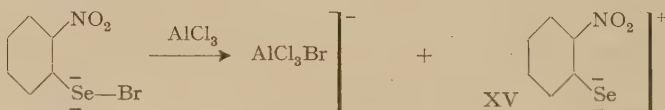
Reaktionsprodukt	a) Ausgangs-Selenenylderivat b) Reaktionsmedium	a) Krist. aus b) Aussehen	Smp.
	a) Acetat b) Eisessig	a) Äthanol b) gelb-orange	119–120°
	a) Acetat b) Eisessig	a) Äthanol b) orange	96–97°
	a) Acetat b) Eisessig	a) Äthanol b) orange	145–146°
	a) Acetat b) Eisessig	a) Benzol/ Ligroin Äthanol b) gelb	104°
	a) Acetat b) Eisessig a) Bromid b) Pyridin a) Ester b) Pyridin	a) Pyridin/ Wasser Äthanol b) dunkel- rot	177–178°
	a) Ester b) Pyridin a) Selencyanid b) Pyridin	a) Pyridin/ Wasser ^{9*)} b) violett	193–194°
 10*)	a) Bromid b) Pyridin	a) Pyridin/ Wasser Pyridin/ Äthanol b) rotbraun	226–227°

*) Anmerkungen siehe Seite 596.

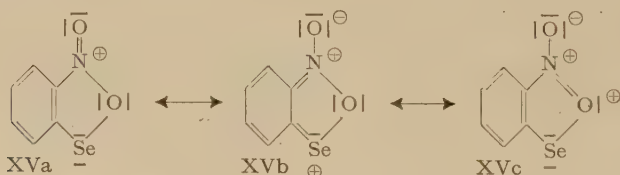
Bei polarisierten Äthylenen wird dann in einer zweiten Stufe unter Bildung von Essigsäure ein Proton abgespalten. Die Wirkung des Pyridins ist noch nicht vollständig abgeklärt. Es ist aber anzunehmen, dass Pyridin mit der Selenverbindung einen Anlagerungskomplex XIII bildet und dadurch die Se-X-Bindung lockert. Wie weit die ionisierte Form XIV verwirklicht sein wird,



hängt stark von der Natur des Substituenten X ab. *Kharasch* und Mitarbeiter¹¹⁾ stellten bei der Sulfensäureester-Darstellung aus Sulfonylchlorid und Alkohol eine Reaktionsbeschleunigung durch Pyridin fest. Auch diese Autoren nehmen als Zwischenstufe ein reaktionsfähiges Pyridiniumsalz der Formel [Ar-S-Py]Cl an. Pyridin wird ausserdem die Abspaltung des Protons am β -Kohlenstoffatom der Äthylenkomponente erleichtern. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass sich intermediär positive Selenenium-Ionen bilden, welche sich wie Protonen an die Äthylene anlagern können. Solche Selenenium-Ionen scheinen tatsächlich zu existieren. Wird die gelbe Lösung von 2-Nitrobenzol-selenenylbromid in Tetrachloräthan mit Aluminiumchlorid versetzt, so erhält man eine tiefblaue Färbung. Da die Struktur eines offenen Selenenium-Ions XV die Farbe nicht erklärt, müssen wir mesomere cyclische Strukturen wie XVa, XVb und XVc



annehmen¹²⁾. Diese tieffarbigen Ringsysteme erinnern sehr an die Thiazoniumsalze von *Herz*.



Eine Übertragung der Substitutionsreaktion auf Sulfensäureester und Rhodanide gelang nicht. Hier liegt also ein weiteres Beispiel für das verschiedene chemische Verhalten isologer Schwefel- und Selenverbindungen vor.

¹¹⁾ N. Kharasch, D. P. Mc Quarrie & C. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2658 (1953).

¹²⁾ Vgl. auch die entsprechenden Beobachtungen in der Schwefelreihe von N. Kharasch, C. M. Buess & W. King (J. Amer. chem. Soc. **75**, 6035 (1953)).

Experimenteller Teil¹³⁾.

Addition von 2-Nitrobenzol-selenenylacetat an Styrol zu II. 1 g 2-Nitrobenzol-selenensäure-methylester¹⁴⁾ wurden mit 1 ml Styrol (stabilisiert) in 75 ml Eisessig $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die über Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung ergab nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum ein gelbes Öl, welches an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Eluiert mit Benzol/Petroläther (1:1). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde wieder ein gelbes Öl erhalten, welches nach 3 Wochen bei -20° kristallisierte (1,05 g). Aus einer Benzol-Petroläther-Mischung umkristallisiert, erhält man feine, gelbe Nadelchen, Smp. $48-51^\circ$. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 25° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{16}H_{15}O_4NSe$ (364) Ber. C 52,75 H 4,15% Gef. C 52,79 H 4,31%

Addition von Anthrachinon-1-selenenylacetat an Isobutylen. 0,5 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester¹⁵⁾ wurden kochend in 40 ml Eisessig gelöst. Nachdem man durch diese Lösung $1\frac{1}{2}$ Std. ohne Wärmezufuhr und $\frac{1}{2}$ Std. bei Siedehitze Isobutylen geleitet hatte, wurde heiss durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Aus dem langsam mit Wasser versetzten Filtrat fiel das Reaktionsprodukt in schönen, gelben Nadelchen aus, welche abgesaugt, mit Wasser, sehr wenig Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei $50-60^\circ$ getrocknet wurden. Ausbeute: 0,52 g kristallines goldgelbes Pulver vom Smp. 142° . Aus 20 ml Äthanol (96-proz.) umkristallisiert: 0,36 g goldgelbe Nadeln, Smp. 144° . Zur Analyse wurde 2 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{18}O_4Se$ (401,3) Ber. C 59,85 H 4,52% Gef. C 59,96 H 4,52%

Umsetzung von Anthrachinon-1-selenenylacetat mit Methylstyrol zu XIa. 0,5 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester wurden in 30 ml Eisessig heiss gelöst, mit 1,5 g Methylstyrol versetzt, 20 Min. unter Rückfluss verkocht, heiss durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Nach 4 Std. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum 2 Std. bei $50-60^\circ$ getrocknet. Ausbeute: 0,41 g rote Kriställchen vom Smp. 169° . Das Additionsprodukt zeigt beim Kristallisieren aus Äthanol (96-proz.) oder Eisessig ein sehr charakteristisches Verhalten. Zuerst kristallisierten vorwiegend gelbe Nadelchen. Daneben sind merklich weniger rote Nadelchen beobachtbar. Beim Stehen der Lösungen mit dem Kristallinat verwandelt sich langsam die gelbe labile in die rote stabile Form. Die Umwandlung war gewöhnlich in 12 Std. bei Zimmertemperatur vollständig. Die gelben Kristalle schmelzen bei $159-160^\circ$ unter sofortiger Verwandlung in die stabile rote Form vom Smp. 169° . Die Analyse zeigt, dass die Reaktion unter Abspaltung von Essigsäure aus dem Additionsprodukt und Bildung eines substituierten Styrol-derivates weitergegangen ist. Zur Analyse wurde 2 Std. bei $60-65^\circ$ im Hochvakuum getrocknet.

Für $C_{25}H_{20}O_4Se$ (463) Ber. C 64,80 H 4,35%

Für $C_{23}H_{16}O_2Se$ (403) Ber. „ 68,49 „ 4,00% Gef. C 68,45 H 4,09%

Umsetzung von Anthrachinon-1-sulphenylbromid mit Methylstyrol zu XIb. 1,6 g Anthrachinon-1-sulphenylbromid, 0,9 g Methylstyrol und 40 ml Eisessig wurden 30 Min. unter Rückfluss gekocht (starke HBr-Entwicklung). Aus der kochend durch ein Faltenfilter filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten das Reaktionsprodukt in gelben Blättchen aus, welche abgesaugt, mit Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum 2 Std. bei $50-55^\circ$ getrocknet wurden. Ausbeute: 0,9 g, Smp. $153-154^\circ$. Das Reaktionsprodukt kann aus Eisessig oder Äthanol umkristallisiert werden. Wie die Analyse zeigt, hat sich in einer Sekundärreaktion aus dem Additionsprodukt Bromwasserstoff abgespalten. Zur Analyse wurde 2 Std. bei $60-65^\circ$ im Hochvakuum getrocknet.

¹³⁾ Die Smp. wurden, wenn nichts anderes angegeben, auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert.

¹⁴⁾ Vgl. G. Hölzle & W. Jenny, 7. Mitteilung, Helv. 41, 331 (1958).

¹⁵⁾ Vgl. W. Jenny, Helv. 35, 849 (1952).

Für $C_{23}H_{17}O_2SBr$ (437)	Ber. C 63,1	H 3,89	S 7,3 %
Für $C_{23}H_{16}O_2S$ (356,4)	Ber. „ 77,5	„ 4,52	„ 9,0 %
	Gef. „ 77,53	„ 4,55	„ 9,11%

Die Reaktion kann auch in Tetrachloräthan durchgeführt werden.

Addition von Anthrachinon-1-selenenylacetat an Vinylacetat. 0,5 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester wurden in 30 ml Eisessig heiss gelöst, mit 1,2 g Vinylacetat versetzt und 10 Min. unter Rückfluss verkocht. Das nach 18stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum 2 Std. bei 55–60° getrocknet. Ausbeute: 0,46 g gelbe Kriställchen vom Smp. 198°. Aus viel Alkohol gelbe Nadelchen, Smp. 200°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{16}O_6Se$ (431,3)	Ber. C 55,69	H 3,74%	Gef. C 55,86	H 3,81%
-----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Umsetzung von 1,1-Bis-(4'-methoxyphenyl)-äthylen mit 2-Nitrobenzol-selenenylacetat. 0,48 g 1,1-Bis-(4'-methoxyphenyl)-äthylen und 0,47 g 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester wurden in 35 ml Eisessig warm gelöst und $\frac{1}{2}$ Std. bei 100° und 5 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der heiss mit wenig Wasser bis zur Trübung versetzten und erkalten gelassenen Lösung fiel ein flockiger, orangeroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Bei der Kristallisation bildete sich zuerst eine rote labile Form, welche sich aber sehr schnell in eine orangefarbene umwandelte. Ausbeute an reinem Produkt: 0,5 g orangefarbene Kriställchen, Smp. 96–97°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 40–45° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{19}O_4NSe$ (440)	Ber. C 60,00	H 4,35	N 3,14	Se 18,04%
	Gef. „ 60,19	„ 4,19	„ 3,18	„ 17,93%

Umsetzung von 1,1-Bis-(3',4'-dimethoxyphenyl)-äthylen mit 2-Nitrobenzol-selenenylacetat. 0,6 g 1,1-Bis-(3',4'-dimethoxyphenyl)-äthylen und 0,47 g 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester wurden in 35 ml Eisessig 10 Min. verkocht. Aus der nach dem Erkalten mit viel Wasser versetzten Lösung fiel ein rotorangefarbener Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und aus siedendem Äthanol umkristallisiert wurde. Rohausbeute: 0,9 g. Filzige, orangefarbene Nadelchen, Smp. 145–146°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{24}H_{23}O_6NSe$ (500)	Ber. C 57,60	H 4,63	N 2,80	Se 15,78%
	Gef. „ 58,38	„ 4,64	„ 3,02	„ 15,74%

Umsetzung von 1,1-Bis-(2',4'-dimethoxyphenyl)-äthylen mit 2-Nitrobenzol-selenenylacetat. 0,3 g 1,1-Bis-(2',4'-dimethoxyphenyl)-äthylen¹⁶⁾ und 0,24 g 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester wurden in 25 ml Eisessig gelöst und 45 Min. auf 100°, dann 10 Min. zum Sieden erhitzt. Das durch Versetzen mit dest. Wasser ausgefallene Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung an Aluminiumoxyd chromatographiert und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Eine zweite Kristallisation aus Äthanol abs. ergab ein gelbes, mikrokristallines Pulver, Smp. 104° (Sinterpunkt 95°). Rohausbeute: 0,4 g. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 40–45° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{24}H_{23}O_6NSe$ (500)	Ber. C 57,60	H 4,63	N 2,80	Se 15,78%
	Gef. „ 57,84	„ 4,43	„ 2,64	„ 15,98%

Umsetzung von Anthrachinon-1-selenenylbromid mit 1,1-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-äthylen. 0,37 g Anthrachinon-1-selenenylbromid und 0,27 g des Diphenyläthylens wurden in 15 ml Pyridin gelöst. Die dunkelblaurote Lösung versetzte man nach 10 Min. mit Wasser. Das so ausgefällte Reaktionsprodukt wurde zweimal aus Pyridin/Wasser und einmal aus Alkohol/Pyridin umkristallisiert: kristallines, rotbraunes Pulver vom Smp. 226–227°. Rohausbeute: 0,54 g. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{32}H_{28}O_2N_2Se$ (551)	Ber. C 69,68	H 5,12	N 5,08%
	Gef. „ 69,70	„ 5,30	„ 5,07%

¹⁶⁾ Für die Überlassung dieser Verbindung möchten wir Dr. O. Marti danken (vgl. Diss. O. Marti, Basel 1953).

Umsetzung von 1,1-Diphenyläthylen mit 2-Nitrobenzol-selenenylacetat. 0,5 g 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester und 0,5 ml Diphenyläthylen (frisch dest.) wurden in 25 ml Eisessig 1 Std. auf 100° und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösungsfarbe wechselte von gelb nach rotorange. Das nach dem Erkalten durch Zugabe von viel Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, in Äthanol gelöst und diese Lösung einen Tag bei –20° stehengelassen. Dabei fiel ein Rohprodukt aus, welches an Aluminiumoxyd chromatographiert und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Rohausbeute: 0,6 g. Die gelborangefarbenen, kleinen Kriställchen vom Smp. 119–120° zeigen einen starken Dichroismus. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 40–45° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{16}O_2NSe$	Ber. C 63,16	H 3,98	N 3,68	Se 20,76%
(380)	Gef. „ 63,16	„ 3,73	„ 3,58	„ 20,82%

Umsetzung von 2,4-Dinitrobenzolselenensäure-methylester mit 1,1-Bis-(4'-dimethylamino-phenyl)-äthylen in Pyridin. 0,22 g Methylester und 0,27 g des Diphenyläthylens wurden in 10 ml Pyridin bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde schnell dunkelrot. Das nach $\frac{1}{4}$ Std. mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt konnte aus Pyridin/Wasser umkristallisiert werden. Rohausbeute: 0,45 g. Dunkelviolette, filzige Nadelchen, Smp. 193–194° (bei ca. 140° schwaches Sintern). Kristallisiert mit 1 Mol Pyridin, welches bei 140–150° abgespalten wird (Geruch!). Zur Analyse wurde für a) 2 Std. bei 60–65° und für b) 2 Std. bei 145–150° getrocknet.

a) $C_{24}H_{24}O_4N_4Se, C_5H_5N$ (590)	Ber. C 58,98	H 4,91	N 11,86%
	Gef. „ 58,40	„ 4,85	„ 12,22%
b) $C_{24}H_{24}O_4N_4Se$ (511)	Ber. „ 56,36	„ 4,69	„ 10,96%
	Gef. „ 56,21	„ 4,84	„ 11,17%

Umsetzung von 2,4-Dinitrophenyl-selencyanid mit 1,1-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-äthylen in Pyridin. 0,22 g Selencyanid und 0,27 g des Äthylens wurden in 10 ml Pyridin kurz aufgekocht. Geruch nach HCN! Das mit wenig Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wurde filtriert und aus Pyridin/Wasser umkristallisiert. Rohausbeute: 0,4 g. Dunkelviolette, filzige Nadelchen, Smp. 193–194°. Die mit dem vorstehend beschriebenen Produkt identische Verbindung kristallisiert mit 1 Mol Pyridin. Zur Analyse wurde $2\frac{1}{2}$ Std. bei 50–60° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{24}H_{24}O_4N_4Se, C_5H_5N$	Ber. C 58,98	H 4,91	N 11,86%
(590)	Gef. „ 58,57	„ 5,02	„ 12,10%

Umsetzung von Anthrachinon-1-selenenylacetat mit 2,3-Dihydropyran zu X. 0,5 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester wurden in 30 ml Eisessig heiss gelöst; die Lösung wurde mit 0,5 Dihydro-pyran versetzt, 1 Std. zum Sieden erhitzt und heiss filtriert. Das aus dem Filtrat ausgefallene Reaktionsprodukt wurde nach 10 Std. abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei 50–60° getrocknet. Ausbeute: 0,4 g orangefarbene Nadeln, Smp. 173°. Auch aus Alkohol (96-proz.) orangefarbene Nadeln. Rohprodukt ist schon analysenrein. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 50–55° im Hochvakuum getrocknet.

Für $C_{21}H_{18}O_5Se$ (429)	Ber. C 58,75	H 4,23%
Für $C_{19}H_{14}O_3Se$ (369)	Ber. „ 61,78	„ 3,78%
Für Rohprodukt	Gef. „ 61,81	„ 3,88%
Für krist. Produkt	Gef. „ 61,54	„ 3,88%

Addition von 1-Hydroxy-anthrachinon-4-selenenylacetat an Vinylacetat. 0,51 g 1-Hydroxy-anthrachinon-4-selenenylacetat¹⁷⁾, 1,2 g Vinylacetat und 30 ml Eisessig wurden unter Rückfluss 2 Std. zum Sieden erhitzt. Aus der heiss durch ein Faltenfilter filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten hellrote Nadelchen aus. Diese wurden nach 10 Std. Stehen bei Zimmertemperatur abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 50–60° 2 Std. getrocknet; 0,51 g rote Nadelchen, Smp. 202°. Zur Analyse

¹⁷⁾ Die Darstellung dieser Verbindung werden wir demnächst in anderem Zusammenhang genau beschreiben.

wurde aus sehr viel Alkohol (96-proz.) umkristallisiert (Smp. 204°) und 2 Std. bei 70–72° im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung löst sich in alkohol. Natronlauge mit violetter Farbe, welche nach einiger Zeit nach Rot umschlägt.

$C_{20}H_{16}O_7Se$ (447) Ber. C 53,69 H 3,57% Gef. C 53,68 H 3,64%

Addition von Anthrachinon-1-selenenylacetat an Butadien. Durch eine Lösung von 0,47 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester in 30 ml Eisessig wurde zuerst 1 Std. bei 60–65°, dann $\frac{1}{2}$ Std. kochend Butadien geleitet. Die heissfiltrierte Lösung versetzte man nach dem Erkalten langsam unter Rühren mit Wasser, bis kein orangefarbener Niederschlag mehr ausfiel. Der abgesaugte und mit Wasser und wenig Alkohol gewaschene Niederschlag wurde aus Alkohol (96-proz.) umkristallisiert. Ausbeute: 0,27 g hellorangefarbenes, kristallines Pulver, Smp. 106°. Wie die Analyse zeigt, hat eine einfache Addition stattgefunden. Das Infrarotspektrum deutet auf eine 1,4-Addition hin (vgl. theoret. Teil). Zur Analyse wurde 2 Std. bei 40–45° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{16}O_4Se$ Ber. C 60,15 H 4,01 Se 19,77%
(399) Gef. „ 60,27 „ 3,79 „ 19,84%

Addition von Anthrachinon-1-selenenylacetat an Äthylen. Durch eine Lösung von 0,5 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester in 40 ml Eisessig wurde zuerst bei 70–80° $1\frac{1}{2}$ Std., dann $\frac{1}{4}$ Std. kochend Äthylen geleitet. Aus dem durch Filtration der heissen Lösung erhaltenen Filtrat kristallisierte das Additionsprodukt in orangefarbenen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und aus viel Alkohol (96-proz.) umkristallisiert. Ausbeute: 0,17 g orangefarbene Nadeln, Smp. 153°. Durch Versetzen des Filtrates mit Wasser konnten weitere Mengen reines Additionsprodukt isoliert werden. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{18}H_{14}O_4Se$ (373) Ber. C 57,92 H 3,78% Gef. C 57,63 H 3,62%

Addition von 1-Hydroxy-anthrachinon-4-selenenylacetat an Cyclohexen. 1,2 g 1-Hydroxy-anthrachinon-4-selenenylacetat, 0,4 g Cyclohexen und 50,0 ml Eisessig wurden 1 Std. unter Rückfluss verkocht und heiss filtriert. Das Reaktionsprodukt fiel bei Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Filtrat aus. Es wurde gut verrührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum 2 Std. bei 50–60° getrocknet. Ausbeute: 1,36 g rotes Pulver. Zur Reinigung zweimal aus Äthanol (96-proz.) umkristallisiert. Rote Kriställchen, Smp. 182–183°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80–82° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{20}O_5Se$ Ber. C 59,60 H 4,55 Se 17,81%
(443,34) Gef. „ 60,12 „ 4,80 „ 17,60%

Umsetzung von 2-Nitrobenzol-selenenylacetat mit 2,3-Dihydro-pyran zu IX. 1 g 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester wurden in 25 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1 ml 2,3-Dihydro-pyran 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Erkalten gelassen und mit Wasser versetzt. Hierbei fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher in Äther aufgenommen wurde. Ätherlösung mit 4-n. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Gelbes, feinkristallines Pulver, Smp. bei 89–90°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 35–40° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{11}H_{11}O_3NSe$ Ber. C 46,48 H 3,87 N 4,92%
(284) Gef. „ 46,77 „ 3,82 „ 4,74%

Umsetzung von 1,1-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-äthylen mit 2-Nitrobenzol-selenenylacetat. 0,55 g 1,1-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-äthylen und 0,47 g 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester wurden in 35 ml Eisessig 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt und zuletzt 5 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten mit viel Wasser und wenig Äthanol versetzt, auf 100° erwärmt und erkalten gelassen. Es fielen braunrote Kristalle aus, welche abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Rohausbeute: 0,7 g. Dunkelrote Tafeln mit schönem Oberflächenglanz, Smp. 177–178°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{24}H_{25}O_3N_3Se$ Ber. C 61,80 H 5,40 N 9,01 Se 16,93%
(466) Gef. „ 61,85 „ 5,56 „ 9,15 „ 16,80%

Umsetzung von 2-Nitrobenzol-selenenylbromid mit 1,1-Bis-(4'-dimethylamino-phenyl)-äthylen. 0,28 g Selenenylbromid und 0,27 g des Diphenyläthylens wurden in 10 ml Pyridin gelöst. Die Lösung färbte sich schon bei Zimmertemperatur sofort dunkelrot. Nach 10 Min. wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, filtriert und aus Pyridin/Wasser umkristallisiert. Rohausbeute: 0,48 g dunkelrote, rhomboedrische Plättchen, Smp. 177–178°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{24}H_{25}O_2N_3Se$	Ber. C 61,80	H 5,40	N 9,01%
(466)	Gef. „ 61,62	„ 5,47	„ 9,09%

Umsetzung von 2-Nitrobenzolselenensäure-methylester mit 1,1-Bis-(4'-dimethylamino-phenyl)-äthylen in Pyridin. 0,23 g Methylester und 0,26 g des Diphenyläthylens wurden bei Zimmertemperatur in 10 ml Pyridin gelöst. Nach der Zugabe des Pyridins schlug die Farbe der Lösung sofort nach dunkelrot um. $\frac{1}{4}$ Std. stehengelassen, mit wenig Wasser versetzt, aufgeheizt bis sich der ausgefallene Niederschlag wieder löste und erkalten gelassen. Das durch Filtration isolierte kristalline Produkt wurde nochmals aus Pyridin/Wasser umkristallisiert. Rohausbeute: 0,45 g dunkelrote, glänzende kleine Tafeln, Smp. 177–178°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60–65° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{24}H_{25}O_2N_3Se$	Ber. C 61,80	H 5,40	N 9,01%
(466)	Gef. „ 61,70	„ 5,31	„ 9,01%

Addition von 2-Nitrobenzol-selenenylacetat an Vinylacetat. 520 mg 2-Nitrobenzol-selenenylacetat und 260 mg Vinylacetat (stabilisiert) wurden in 10 ml Eisessig $\frac{1}{2}$ Std. verkocht, dann wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer kristallinen, gelben Masse. Rohausbeute: 530 mg. Kristallisation aus Alkohol (96-proz.) ergibt gelbe Nadelchen, Smp. 94°. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 35–40° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{13}O_6N_5Se$ (346)	Ber. N 4,05	Gef. N 4,17%
------------------------------	-------------	--------------

2-Nitrobenzolselenenyl-acetaldehyd-2',4'-dinitrophenylhydrazon. 1 g des Additionsproduktes von 2-Nitrobenzol-selenenylacetat an Vinylacetat wurde in 60 ml Äthanol gelöst, mit 3 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Mit 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und fünf weitere Min. im Sieden belassen. Nach dem Erkalten abfiltriert und dreimal aus Eisessig und einmal aus Aceton umkristallisiert. Goldgelbe filzige Nadelchen, Smp. 210°. Rohausbeute: 0,57 g. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 45–50° im Hochvakuum getrocknet.

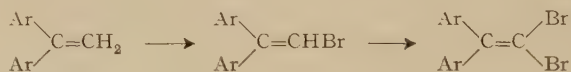
$C_{14}H_{11}O_6N_5Se$	Ber. C 39,62	H 2,59	N 16,51%
(424)	Gef. „ 39,68	„ 2,67	„ 16,61%

Die Analysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gubser ausgeführt.

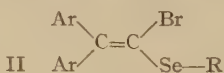
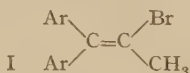
Herrn Prof. Dr. R. Wizinger (Basel) möchten wir für anregende Diskussionen und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Die Einwirkung von Halogenen auf Selenyläthylene.

Bekanntlich können in der Reihe der 1,1-Diaryläthylene, z. B. bei 1,1-Dianisyl-äthylen, die Wasserstoffatome in 2-Stellung nacheinander durch Brom substituiert werden.



Die Substitution führt über salzartige, tieffarbige Zwischenprodukte, die aber im Falle von Dianisyl-äthylen so unbeständig sind, dass sie nicht isoliert werden können. Eine Isolierung der Carbeniumsalze gelang erst beim 1,1-Di-(4'-dimethylamino-phenyl)-äthylen durch *R. Wizinger*⁴⁾, womit der Substitutionsmechanismus in der Diaryläthylenreihe aufgeklärt werden konnte. Ist in solchen Diaryläthylenen ein Wasserstoffatom am 2-ständigen C-Atom durch eine Methylgruppe ersetzt, so werden Monohalogen-Substitutionsprodukte der Konstitution I erhalten. Ähnliche in 2-Stellung substituierte 1,1-Diphenyl-



⁴⁾ J. prakt. Chem. **154**, 1 (1939).

äthylene erhielten wir¹⁾ bei der Einwirkung von Arylselenenylbromiden auf 1,1-Diaryl-äthylene. Es stellte sich nun die Frage, ob durch Einwirkung von Brom auf solche Selenyläthylene Monobrom-Substitutionsprodukte (II) erhalten werden können, oder ob die Halogenierung mit einer tiefergreifenden Veränderung der Molekel verbunden ist.



Die Bromierung von 1,1-Dianisyl-2-(2'-nitrophenyl-selenyl)-äthylen in Chloroform ergab eine bei 93–94° schmelzende und aus Äthanol in fast farblosen Nadelchen kristallisierende Verbindung. Da dieses Reaktionsprodukt stickstofffrei ist, kann es sich nicht um ein einfaches Monobrom-Substitutionsprodukt vom Typus II handeln. Eine Analyse ergab die Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Die Verbindung ist identisch mit dem bekannten 1,1-Dianisyl-2,2-dibrom-äthylen. Als zweites Reaktionsprodukt konnte 2-Nitrophenyl-selenenylbromid isoliert werden. Der Bromierung liegt also folgende Reaktionsgleichung zugrunde:

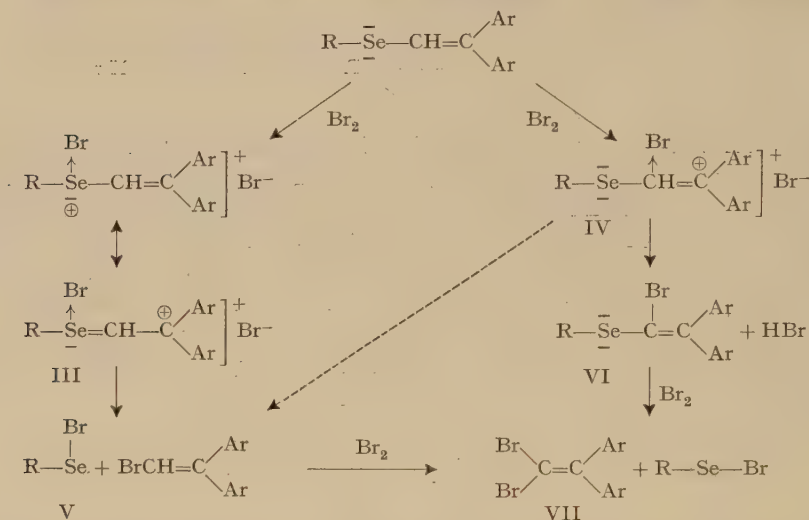


Ganz analog konnte bei der Bromierung von 1,1-Di-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-(2''-nitrophenyl-selenyl)-äthylen 1,1-Di-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2,2-dibrom-äthylen erhalten werden. Dieses Dibromäthylen kristallisiert aus Äthanol in farblosen, feinen Nadelchen, welche bei 163° schmelzen. Die Halogenierung der 1,1-Diaryl-2-aryl-selenyl-äthylene mit überschüssigem Brom führt also unter Aufspaltung der C–Se-Bindung zu 1,1-Diaryl-2,2-dibrom-äthylen und Aryl-selenenylbromid.

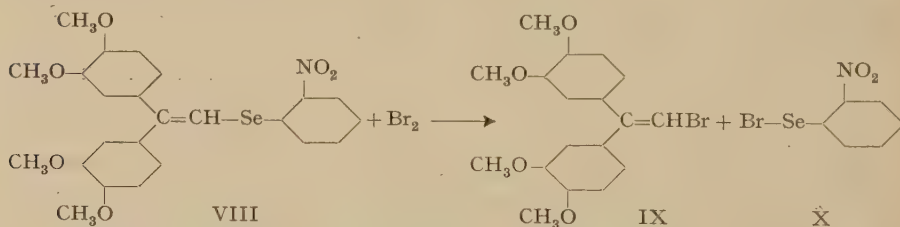
Die Bromierung mit nur zwei Atomen Brom müsste uns einen näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion geben. Wird ein Stück Filterpapier mit der Lösung eines Selenyläthylens getränkt und getrocknet, so kann beim Aufblasen von Bromdampf eine deutliche grüne Färbung beobachtet werden, die rasch wieder verschwindet. Die Reaktion wird also scheinbar eingeleitet durch die Bildung eines Farbsalzes der Konstitution III oder IV. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Selenatom in solchen Selenyläthylenen als Resonanzüberträger fungieren kann, womit die Ausbildung des mesomeren Kations III begünstigt würde⁵⁾. Letzteres könnte in Arylselenenylbromid und 1,1-Diaryl-2-brom-äthylen (V) zerfallen. Bei einem primären Angriff am C-Atom (Bildung des Kations IV) ist die Entstehung eines Monobrom-selenyl-äthylens (VI) zu erwarten. Die Aufspaltung des Farbsalzes IV in Selenenylbromid und Monobrom-diaryl-äthylen (V) erscheint weniger wahrscheinlich. Für die Halogenierungsversuche mit zwei Atomen Brom haben wir das leicht herstellbare

⁵⁾ Vgl. die Arbeiten von E. B. Knott (J. chem. Soc. 1955, 916ff.) über Schwefelchromophore enthaltende Verbindungen.

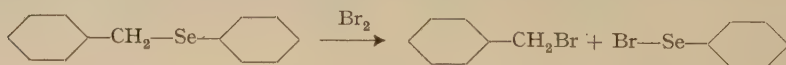
und gut kristallisierende 1,1-Di-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-(2''-nitrophenyl-selenenyl)-äthylen (VIII) verwendet. Eine Lösung dieses Äthylens in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren mit einer äquivalenten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches



führte zu zwei Verbindungen, welche als 1,1-Di-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-brom-äthylen⁶⁾ (IX) und 2-Nitrophenyl-selenenylbromid (X) identifiziert werden konnten. Damit ist also bewiesen, dass Aryl-selenenyl-äthylene durch *ein* Mol Brom in zwei Teile aufgespalten werden können.



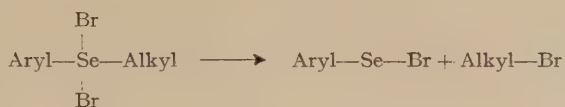
Die Bromierung verläuft *nicht* über ein sich intermediär bildendes Selenylbrom-äthylen der Konstitution VI. Die Reaktion erinnert sehr an die von O. Behaghel & K. Hofmann⁷⁾ untersuchte Einwirkung von Brom auf Arylbenzyl-selenide, welche, ohne dass ein Zwischenprodukt isoliert werden konnte, direkt zur Bildung von Benzylbromid und Aryl-selenenyl-bromid führt:



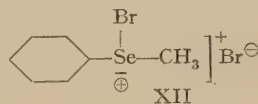
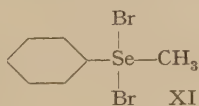
⁶⁾ Vgl. Paul Dreyfuss, Diss. Bonn 1933.

⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 697 (1939).

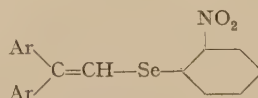
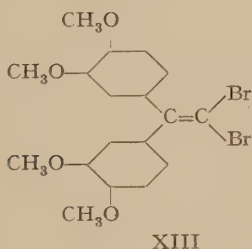
Schon vor *Behaghel* haben *Gaythwaite* und Mitarbeiter⁸⁾ gezeigt, dass Alkyl-aryl-selenid-dibromide beim Erhitzen in Aryl-selenenyl-bromid und Alkylbromid zerfallen.



Auch bei der Aufspaltung der *Behaghel*'schen Aryl-benzyl-selenide wird die intermediäre Bildung von Selenid-dihalogeniden angenommen. Besonders *Gaythwaite*⁹⁾ wies darauf hin, dass z. B. bei Phenyl-methyl-seleniddibromid die zwei Bromatome nicht gleich stark an das Selenatom gebunden sind, so dass für die sog. Seleniddihalogenide neben XI auch die ionoide Form XII in Betracht gezogen werden muss. Das von uns angenommene Zwischenprodukt bei der Aufspaltung von Arylselenenyl-äthylenen durch Brom entspricht dieser ionoiden Formulierung der Seleniddihalogenide.



Die Halogenierung des Aryl-selenenyl-äthylens VIII mit überschüssigem Brom ergab das in feinen, farblosen Nadelchen kristallisierende Dibrom-äthylen XIII.



XIVa: Ar = Phenyl

XIVb: Ar = 4-Methoxy-phenyl

XIVc: Ar = 3,4-Di-methoxy-phenyl

XIVd: Ar = 2,4-Di-methoxy-phenyl

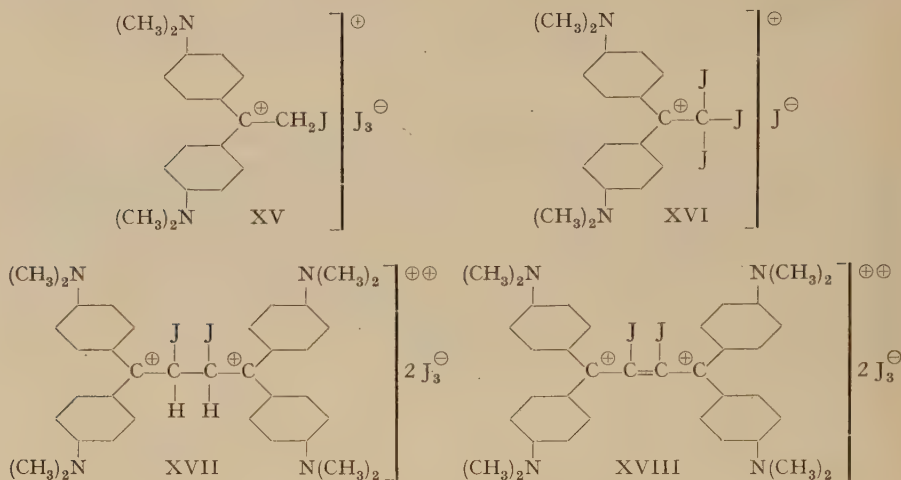
XIVe: Ar = 4-Dimethylamino-phenyl

Wir haben weiter die Einwirkung von Jod auf Arylselenenyl-äthylene untersucht. Während die Äthylene XIVa–d mit Jod nicht zu reagieren scheinen, kann bei der Einwirkung von Jod auf das Äthylen XIVE in Chloroformlösung eine ausserordentlich interessante Reaktion beobachtet werden. Das Äthylen setzt sich schon in der Kälte momentan mit Jod um, unter Ausscheidung eines feinkristallinen, dunkelgrünen Farbsalzes. Diese grüne Verbindung ist selenfrei und ergibt konstante Analysenwerte. Sie ist in Nitromethan mit schwarzgrüner Farbe löslich und kann daraus umkristallisiert werden. Ein sehr gutes Lösungsvermögen zeigt sich auch in γ -Valerolacton (laubgrün). Dieses Lösungsmittel

⁸⁾ J. chem. Soc. 1928, 2293.

⁹⁾ Loc. cit. ⁸⁾, S. 2294.

wirkt aber zersetzend. Die Analyse deutet auf eine Verbindung $C_{18}H_{20}N_2J_4$ oder $C_{36}H_{40}N_4J_8$. Es stehen also die Formeln XV, XVI, XVII und XVIII zur Diskussion.



Ein Vergleich der Absorptionsspektren (vgl. Fig. 1) unseres grünen Farbsalzes und des bekannten Jodo-trijodids XV in Nitromethan zeigt, dass die beiden Farbsalze nicht die gleiche Struktur besitzen. Das Jodo-trijodid XV zeigt

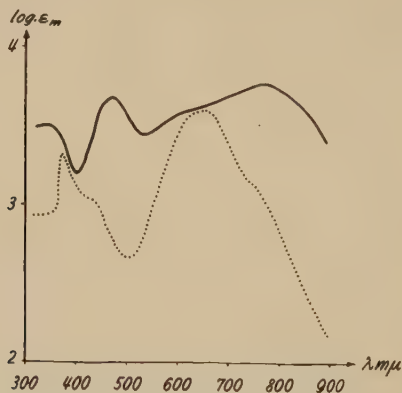
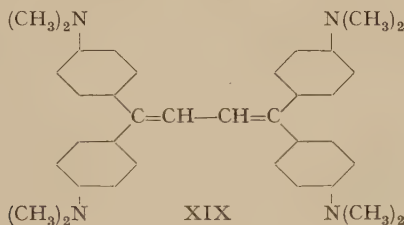


Fig. 1.

— grünes Farbsalz, Jodo-trijodid XV in Nitromethan.

zwei charakteristische Absorptionsmaxima bei 377 und 660 $m\mu$ (schwache Inflexionen bei 430 und 760 $m\mu$). Die Maxima des grünen Farbsalzes liegen bei 350, 475 und 775 $m\mu$ (sehr schwache Inflexion bei ca. 625 $m\mu$). Das Dijodohexajodid XVII würde vermutlich bei nicht wesentlich längeren Wellen absorbieren als das Jodotrijodid XV. Ganz anders liegen die Verhältnisse aber bei dem Trijodojodid XVI und Dijodohexajodid XVIII. R. Wizinger und Mit-

arbeiter¹⁰⁾ haben wiederholt nachgewiesen, dass die Halogensubstitution der Methylgruppe von Diphenyl-methylcarbeniumsalzen mit einem z. T. merklich bathochromen Effekt verbunden ist. Das Trijodomethylcarbeniumsalz XVI müsste also vermutlich bei längeren Wellen absorbieren als das Monojodomethylcarbeniumsalz XV. Auch für das Dijodohexajodid XVIII wäre eine Absorption zu erwarten, welche dem Resultat unserer Messung entsprechen könnte. Auf Grund des Absorptionsspektrums kann also nicht entschieden werden, ob dem grünen Farbsalz die Konstitution XVI oder XVIII zukommt. Einen näheren Einblick in die Struktur des Farbsalzes brachte dann die Einwirkung von Reduktionsmitteln. Die Reduktion des grünen Farbsalzes mit Natriumdithionit in γ -Valerolacton ergab eine in feinen, grüngelben Nadelchen kristallisierende, jodfreie Verbindung, welche bei 285–289° schmilzt. Die Analysen ergeben die Summenformel $C_{18}H_{21}N_2$ oder $C_{36}H_{42}N_4$. Es kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass es sich hier um 1,1,4,4-Tetra-(4'-dimethylamino-phenyl)-butadien-(1,3) (XIX) handelt.



Diese interessante Verbindung verwandelt sich bei der Einwirkung von Jod in Chloroformlösung wieder in das dunkelgrüne Farbsalz (identische Spektren und Analyse). Leider scheiterten bis jetzt alle Versuche, das Molekulargewicht dieses Butadienderivates zu bestimmen. Die gelben Eisessiglösungen verfärben sich beim Stehenlassen an der Luft sehr schnell dunkelgrün. Bei der Addition von Protonen erhält man violette, mit Cyclohexen oder Chinonen tiefgrüne Lösungen. *W. Tadros*¹¹⁾ scheint dieses Butadienderivat in geringer Menge bei der Einwirkung von Brom auf 1,1-Di-(4'-dimethylamino-phenyl)-äthylen erhalten zu haben (Smp. 282°). Bei einer wiederholten Nacharbeitung der Vorschrift von *Tadros* haben wir bis jetzt kein reines Tetra-(dimethylamino-phenyl)-butadien isolieren können. Die erhaltenen Produkte zeigen aber die gleichen Farbreaktionen wie unser Butadienderivat. Wir werden über diese Verbindung demnächst eingehend berichten. Die ausserordentlich leichte gegenseitige Überführbarkeit von Butadienderivat und grünem Farbsalz machen für das Jodadditionsprodukt die Struktur XVIII wahrscheinlich. Einen eindeutigen Strukturbeweis werden aber erst weitere Untersuchungen bringen können.

¹⁰⁾ *P. Pfeiffer & R. Wizinger*, Liebigs Ann. Chem. **461**, 132 (1929). Diss. Universität Bonn: *R. Wizinger* (1924), *P. Dreyfuss* (1933), *J. Bulich* (1933), *H. Günther* (1937), *H. Debrüs* (1938); Diss. Universität Zürich: *E. Gern* (1942), *Y. Al-Attar* (1945); Diss. Universität Basel: *R. Gros* (1949), *N. Demirok* (1952), *O. Marti* (1953).

¹¹⁾ *J. chem. Soc.* **1954**, 2967.

Experimenteller Teil¹²⁾.

1,1-Bis-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2,2-dibrom-äthylen (XIII). Das Kondensationsprodukt aus 1,1-Bis-(3',4'-dimethoxyphenyl)-äthylen und 2-Nitrophenyl-selenenylacetat wurde in wenig Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis ein Farbumschlag nach gelb eintrat. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde ein Rückstand erhalten, welcher aus Äthanol farblose feine Nadelchen mit grünem Schimmer, vom Smp. 163°, ergab.

Es kann ein farbiges Zwischenprodukt beobachtet werden, wenn man Filterpapier mit der Äthyllenlösung tränkt, trocknen lässt und dann über Bromdampf hält. Es entsteht eine grüne Färbung, die rasch wieder verschwindet.

Zur Analyse wurde 2 Std. im Hochvakuum bei 55° getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_4Br_2$	Ber. C 47,16	H 3,98	Br 34,93%
(458)	Gef. „ 47,42	„ 4,11	„ 34,88%

1,1-Bis-(4'-methoxyphenyl)-2,2-dibrom-äthylen. Das Kondensationsprodukt aus 1,1-Bis-(4'-methoxyphenyl)-äthylen und 2-Nitrophenyl-selenenylacetat wurde in wenig Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis ein Farbumschlag nach gelb sichtbar wurde. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde ein Rückstand erhalten, welcher aus Äthanol/Wasser umkristallisiert werden konnte. Farblose, schwach gelbliche Nadelchen, Smp. 93–96°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{16}H_{14}O_2Br_2$	Ber. C 48,27	H 3,54	Br 40,20%
(398)	Gef. „ 48,37	„ 3,72	„ 40,70%

Bromierung von 1,1-Bis-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-(2"-nitrophenyl-selenenyl)-äthylen mit einer äquimolaren Menge Brom. 1 g (0,002 Mol) des Äthylens wurde in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 20° unter Rühren langsam 20 ml einer 0,1-m. Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieb ein orangefarbenes Öl zurück. Eine erste Kristallisation aus Benzol-Petroläther lieferte derbe, orangefarbene Kristalle (0,65 g). Beim weiteren Umkristallisieren aus Petroläther und wenig Benzol konnten zwei Substanzen isoliert werden.

Substanz I ist in Petroläther schwerer löslich und erbsenförmig kristallisierend. I wurde weiter aus Äthanol und Methanol bis zur Smp.-Konstanz umkristallisiert. Gelbliche Nadelchen, Smp. 96–98° (nicht kor.), welche mit Bromdampf vorübergehend grün werden und in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich sind. Es handelt sich um 1,1-Bis-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-bromäthylen¹³⁾ (Misch-Smp.). Zur Analyse wurde 2 Std. bei 40–45° im Hochvakuum getrocknet. – Der etwas zu hohe Gehalt an Brom dürfte auf eine geringe Verunreinigung mit dem Dibromderivat zurückzuführen sein.

$C_{18}H_{18}O_4Br$	Ber. C 56,99	H 5,01	Br 21,1%
(379)	Gef. „ 56,63	„ 5,36	„ 22,6%

Substanz II ist in Petroläther leichter löslich als Substanz I und wurde durch Einengen der Mutterlauge isoliert. Schöne, rote Nadeln, Smp. 58–60°. II wurde bis zur Erreichung eines konstanten Smp. aus Petroläther umkristallisiert und ist identisch mit ö-Nitrophenyl-selenenylbromid: Rote Nadeln, Smp. 61–62° (nicht kor.), Misch-Smp. ohne Depression. Zur Analyse wurde 3 Std. im Hochvakuum bei 40–45° getrocknet.

$C_6H_4O_2NSeBr$	Ber. C 25,62	H 1,42	N 4,98%
(281)	Gef. „ 25,37	„ 1,26	„ 4,87%

Einwirkungsprodukt von Jod auf 1,1-Bis-(4'-dimethylamino-phenyl)-2-(2"-nitrophenyl-selenenyl)-äthylen. Zu einer Lösung von 466 mg 1,1-Bis-(4'-dimethylamino-phenyl)-2-(2"-nitrophenyl-selenenyl)-äthylen in 10 ml Chloroform wurde langsam unter Rühren eine Lösung von 520 mg Jod in 30 ml Chloroform gegeben. Während der Reaktion schlug die Farbe des Gemisches nach Dunkelgrün um, und es begann ein kristalliner, dunkelgrüner Niederschlag auszufallen. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Std. bei 0° stehengelassen, der Nieder-

¹²⁾ Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert.

¹³⁾ Diese Verbindung ist in der Diss. P. Dreyfuss (Bonn 1933) beschrieben.

schlag abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 650 mg. Aus der bei -20° einen Tag gekühlten Mutterlauge fielen noch weitere 120 mg des Farbsalzes aus. Die Verbindung kann aus Nitromethan umkristallisiert werden, was aber bei Verwendung von sauberen Ausgangsmaterialien nicht notwendig ist. Sie löst sich in Nitromethan mit schwarzgrüner Farbe. In γ -Valerolacton sehr gut löslich, die Lösung zersetzt sich aber bei längerem Stehenlassen. Verdünnte Lösungen werden nach einigen Stunden gelb. Die Verbindung ist selenfrei. Zur Analyse wurde 3 Std. bei $45-50^{\circ}$ im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{40}N_4J_8$	Ber. C 27,98	H 2,59	N 3,62	J 65,80%
(1544)	Gef. „ 27,89	„ 2,87	„ 3,68	„ 65,72%

1,1,4,4-Tetra-(4'-dimethylamino-phenyl)-butadien-(1,3) (XIX). 722 mg des grünen Farbsalzes wurden in 50 ml γ -Valerolacton gelöst und bei 20° mit wässriger 0,1-m. Dithionitlösung versetzt bis zum Farbumschlag von Grün nach einem schmutzigen Gelb (Verbrauch 10 ml). Durch Verdünnen mit Wasser auf 2000 ml werden feine hellgelbe Nadelchen erhalten, die sich aus Aceton/Wasser umkristallisieren lassen. Ausbeute: 210 mg. Smp. $285-289^{\circ}$. Zur Analyse wurde 2 Std. bei $50-55^{\circ}$ im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{42}N_4$	Ber. C 81,47	H 7,98	N 10,56%
(530)	Gef. „ 81,37	„ 7,99	„ 10,63%

Die gelben Eisessiglösungen dieses Butadiens färben sich an der Luft nach einiger Zeit tiefgrün. Bei Zusatz von Chinonen oder Cyclohexen erhält man sofort tiefgrüne Lösungen. Mit konzentrierten Mineralsäuren werden farblose, mit verdünnten Mineralsäuren violette Lösungen erhalten. Aus der Chloroformlösung fällt bei Zusatz von Brom ein blaues Farbsalz aus.

Einwirkung von Jod auf 1,1,4,4-Tetra-(4'-dimethylamino-phenyl)-butadien-(1,3). Eine Lösung des Butadiens in Chloroform wurde mit einer Jod-Chloroform-Lösung versetzt. Dabei schlug die Farbe sofort nach Grün um, und es begann ein kristalliner Niederschlag auszufallen. Dieser wurde nach kurzem Stehenlassen abfiltriert und aus Nitromethan umkristallisiert. Zur Analyse wurde 3 Std. bei $50-55^{\circ}$ im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{40}N_4J_8$	Ber. C 27,98	H 2,59	N 3,62	J 65,80%
(1544)	Gef. „ 27,83	„ 2,76	„ 3,78	„ 65,79%

Die Analysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gubser ausgeführt.

Die Spektren unterhalb $400 m\mu$ und oberhalb $700 m\mu$ wurden in einem Quarz-Spektrophotometer, Mod. Beckman DU, die Spektren zwischen 400 und $700 m\mu$ im General Electric Recording Spectrophotometer (nach Hardy) aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. R. Wizinger (Basel) möchten wir für anregende Diskussionen und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Curriculum vitae

Am 15. April 1929 wurde ich, Gerd Hölzle, als Sohn des August und der Mina, geborene Weibel, in meiner Heimatgemeinde Liestal geboren. Hier absolvierte ich 6 Jahre Primar- und 3 Jahre Bezirksschule. Vier weitere Jahre besuchte ich in Basel das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1949 das Maturitätszeugnis erhielt. Im folgenden Sommersemester immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mein Studium mit Chemie als Hauptfach, Physikalischer Chemie, Physik und Mineralogie als Nebenfächer. Ich besuchte Vorlesungen und Praktika bei den Herren Professoren M. Reinhart, H. Erlenmeyer, P. Huber, E. Miescher, T. Reichstein, W. Kuhn, H. Zickendraht, H. Mohler, H. Kuhn, R. Wizinger, E. Schlittler, M. Brenner, C. Grob, H. Dahn und den Herren Privatdozenten H. Labhart, H. Zollinger, Ch. Tamm und O. Schindler. Durch Vermittlung des Studentenverbandes absolvierte ich im Sommer 1955 ein Ferienpraktikum in Schweden. Ich arbeitete während 8 Wochen im Forschungslaboratorium der «Svenska Cellulosa Aktiebolaget» in Sundsvall. Seit Herbst 1954 beschäftigte ich mich auf Anregung von Herrn Dr. W. Jenny am Institut für Farbenchemie der Universität Basel (Leitung Prof. Dr. R. Wizinger) mit der vorliegenden Arbeit, die ich im Sommersemester 1956 abschloss.

